

Einfluss der spektralen Phase von Femtosekunden-Laserpulsen auf Ionisation und Dissoziation von Ethan und DCI

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl. Chem. Nora Schirmel
aus Gelnhausen

Marburg 2013

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Weitzel im Zeitraum von Februar 2010 bis Dezember 2013 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel

Zweitgutachter: Prof. Dr. Matthias F. Kling

Einreichungstermin:

Tag der mündlichen Prüfung: 07.03.2014

Hochschulkennziffer: 1180

Wissenschaftlicher Werdegang

Februar 2010 - Dezember 2013	Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Weitzel Thema: Einfluss der spektralen Phase von Femtosekunden-Laserpulsen auf Ionisation und Dissoziation von Ethan und DCI
März – Dezember 2009	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Weitzel Physikalische Chemie Interferometrische Studien zur dissoziativen Femtosekunden-Laserionisation von Molekülen mit Methylgruppen Gesamtnote des Diploms: 1.5
2004 - 2009	Studium der Chemie (Diplomstudiengang) an der Philipps-Universität Marburg

Veröffentlichungen

Hydrogen migration in intense laser fields - analysis and control in concert

N. Reusch, N. Schirmel, K.-M. Weitzel, , in *Progress in Intense Ultrafast Laser Science* **11**, K. Yamanouchi (Editor), accepted.

The formation of fragment ions (H^+ , H_3^+ , CH_3^+) from ethane in intense femtosecond laser fields - from understanding to control

N. Schirmel, N. Reusch, P. Horsch and K.-M. Weitzel, *Faraday Discuss.* **163**, 461-474 (2013).

Hydrogen scrambling in ethane induced by intense laser fields: Statistical analysis of coincidence events

R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, K.-M. Weitzel, *J. Chem. Phys.* **136**, 204309(2012).

Waveform control of orientation-dependent ionization of DCl in few-cycle laser fields

I. Znakovskaya, P. von den Hoff, N. Schirmel, G. Urbasch, S. Zherebtsov, B. Bergues, R. de Vivie-Riedle, K.-M. Weitzel and M. F. Kling, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8653–8658b (2011).

Unusual mechanism for H_3^+ formation from ethane as obtained by femtosecond laser pulse ionization and quantum chemical calculations

P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch, G. Frenking and K.-M. Weitzel, *J. Chem. Phys.* **134**, 114302 (2011).

Vorträge

The formation of fragment ions (H^+ , H_3^+ , CH_3^+) from ethane in intense femtosecond laser fields
– from understanding to control

N. Schirmel, N. Reusch, P. Horsch and K.-M. Weitzel

Jahrestagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Bunsentagung) 2013
in Karlsruhe

The formation of H_3^+ from ethane: new insights from femtosecond coincidence experiments

N. Schirmel, G. Urbasch, K.-M. Weitzel, T. Kudou, S. Miura, R. Kanya, K. Yamanouchi

Jahrestagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Bunsentagung) 2012
in Leipzig

Unusual mechanism for H_3^+ formation from ethane as obtained by femtosecond laser pulse ionization and quantum chemical calculations

P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch, G. Frenking, and K.-M. Weitzel

75th Annual Meeting and combined DPG Spring Meeting 2011 in Dresden

Poster (Auswahl)

Hydrogen scrambling in ethane induced by intense laser fields

N. Schirmel, R. Kanya, T. Kudou, S. Miura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, K.-M. Weitzel

Gordon Research Conference: Photoions, Photoionization & Photodetachment 2012 in Galveston, Texas

Carrier envelope phase sensitive measurements – a measure and sort approach

P. Türschmann, N. Schirmel, G. Urbasch and K.-M. Weitzel

Jahrestagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Bunsentagung) 2011 in Berlin

Unusual mechanism for H_3^+ formation from ethane as obtained by femtosecond laser pulse ionization and quantum chemical calculations

P. M. Kraus, M.C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch, G. Frenking, and K.-M. Weitzel

Jahrestagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Bunsentagung) 2011 in Berlin

On the formation of H_3^+ ions from ethane in femtosecond laser ionization

N. Schirmel, M. Galbraith, G. Urbasch, K.-M. Weitzel

Jahrestagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie (Bunsentagung) 2010 in Bielefeld

Danksagung

Herrn Prof. Weitzel danke ich für die Möglichkeit mich in dieses spannende Forschungsthema vertiefen und meine Fähigkeiten in vielen verschiedenen Bereichen entwickeln zu können. Weiterhin möchte ich mich für die kompetente Betreuung, die vielen interessanten Diskussionen und die Ermöglichung bereichernder Kooperationen sowie Konferenzteilnahmen bedanken.

Herrn Prof. Kling danke ich für die Erstellung des Zweitgutachtens. Außerdem möchte ich ihm und seiner Arbeitsgruppe danken für den interessanten Einblick in die Welt der *few-cycle* Pulse und des *velocity map imaging*.

Herrn Prof. Yamanouchi und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die Ermöglichung der Koinzidenzexperimente und die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin möchte ich allen Personen danken, die am Entstehen dieser Doktorarbeit beteiligt waren und mich in der einen oder anderen Weise unterstützt haben.

Insbesondere geht dabei mein Dank an Dr. Gunter Urbasch für die technische Einführung und seine stete Hilfsbereitschaft. Nicola Reusch, Dr. Philipp Horsch und Kerstin Bücken danke ich für die effiziente Zusammenarbeit und das Mitwirken an den Experimenten. Nicola und Philipp sei außerdem für die anregende Zeit und Freundschaft gedankt.

Der gesamten Arbeitsgruppe und Elke Waschke möchte ich für die gute Kameradschaft, die fachliche Unterstützung und die gemeinsame Zeit danken.

Mein besonderer Dank für elektronischen und technischen Rat und Unterstützung geht an die Mitarbeiter der Feinmechanik und der Elektronikwerkstatt des Fachbereichs Chemie.

Bedanken möchte ich mich auch bei all jenen Personen, die in dieser Zeit in mein Leben getreten sind und mir dabei geholfen haben, mich weiterzuentwickeln und besser kennenzulernen.

Meiner gesamten Familie, insbesondere meinen Eltern und meinem Bruder, danke ich für ihre liebevolle Unterstützung, Ermutigung und vieles mehr.

Inhalt

1	Einleitung.....	9
2	Theorie.....	16
2.1	Ultrakurze Laserpulse	16
2.1.1	Mathematische Beschreibung in der Zeitdomäne	16
2.1.2	Frequenzdomäne und spektrale Phase	18
2.1.3	Pulserzeugung	21
2.1.4	Verstärkung	24
2.1.5	Pulscharakterisierung	27
2.1.5.1	Autokorrelation	27
2.1.5.2	FROG und GRENOUILLE	28
2.1.5.3	SPIDER	32
2.1.5.4	CEP-Charkterisierung	34
2.1.6	Pulsformung	37
2.1.6.1	Einfache Pulsstreckung und Pulskomprimierung	37
2.1.6.2	4f-Pulsformer	39
2.1.6.3	Akustooptischer, programmierbarer dispersiver Filter	41
2.2	Laserionisierung	43
2.3	Flugzeitmassenspektrometer	49
2.3.1	Velocity map imaging	53
2.4	Evolutionäre Algorithmen	58
3	Experimenteller Teil.....	61
3.1.1	Einfluss der spektralen Phase	61
3.1.1.1	4f-Pulsformer	65
3.1.1.2	TOF-MS space focus condition	67
3.1.1.3	Implementierung des genetischen Algorithmus	68
3.1.2	CMI-Experimente	73
3.1.3	CEP-Experimente	77
3.1.3.1	Auswertung der VM-Bilder	79
4	Auswertung.....	84
4.1	TOF-MS-Spektren von Ethan	84
4.2	Koinzidenz-Betrachtungen	87
4.3	Einfluss der spektralen Phase	93
4.3.1	Fragmentationen H^+ und H_3^+	93

4.3.2	Optimierung mit dem genetischen Algorithmus	104
4.3.3	Fragmentation CH_3^+	113
4.4	CEP-Experimente	120
5	Zusammenfassung	128
6	Ausblick	132
7	Summary	134
8	Abkürzungsverzeichnis	137
9	Anhang.....	139
10	Literaturverzeichnis.....	148

1 Einleitung

Direkt auf molekularer Ebene in die chemische Reaktion eines Moleküls eingreifen zu können und dabei beispielsweise definierte, einzelne Bindungen zu brechen oder zu knüpfen ist ein Ziel, das mit konventionellen, makroskopischen Methoden der Beeinflussung, wie Temperatur- oder Druckkontrolle, kaum zu erreichen ist. Auch die selektive Anregung von Schwingungszuständen ausgewählter Bindungen durch Licht definierter Frequenzen wird durch die schnelle intramolekulare Verteilung der gewonnen Energie durch Vibrationen [1,2] in ihrer Selektivität beeinträchtigt. Die Vibrationen in Molekülen finden im zeitlichen Bereich von Femtosekunden ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$) statt. Erst die Entwicklung von Femtosekundenlasern eröffnete daher die Möglichkeit der direkten zeitaufgelösten Untersuchung chemischer Reaktionen und ihrer Übergangszustände und die Kontrolle derselben.[3] Letzteres wird auch als Quantenkontrolle bezeichnet. Erste, wegweisende Experimente auf dem Feld der Femtochemie waren die durch ZEWAIL et al. (Nobelpreis für Chemie, 1999) untersuchten Photodissoziationsprozesse von ICN [4] und NaI [5].

Außerdem können durch Femtosekundenlaserpulse durch die starke zeitliche Komprimierung der Laserenergie auf wenige Femtosekunden besonders intensive Lichtfelder ($I > 10^{13} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$) erreicht werden. Deren elektrische Feldstärke, für eine Intensität von beispielsweise $I > 10^{14} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ von $2.7 \text{ V}/\text{\AA}$ (innerhalb *strong field limit*, nach [6]), kann die Potentiale der Bindungselektronen eines Moleküls erheblich beeinflussen beziehungsweise deformieren, da die Bindungsenergie in derselben Größenordnung liegt wie die Energie, welche die Bindungselektronen durch Beschleunigung im Laserfeld erfahren.[6] Dies führt unter anderem dazu, dass neue Effekte in Ionisation und Dissoziation entstehen, die nicht der Einphotonen- oder der resonanzverstärkten Multiphotonenionisation (engl. *resonance enhanced multiphoton ionization*; REMPI) entsprechen, welche bei geringeren Laserfeldintensitäten bekannt sind. Dazu zählen Tunnelionisation und *barrier suppression ionization* (engl. für Ionisation durch Herabsetzung der Ionisationsbarriere; BSI). Weitere durch starke Felder und hohe Photonendichte bedingte Ionisationsarten sind *above-threshold ionization* (engl. für Ionisation oberhalb der Ionisationsschwelle; ATI) [7], *bond softening* (engl. für Bindungsschwächung; BS), Mehrfachionisation und COULOMB-Explosion (vgl. **2.2 Laserionisierung**, S.43).

Die Störung oder besser die gezielte Modifikation der Potentiale eröffnet die Möglichkeit ein Molekül beispielsweise einen gewünschten Ionisations- oder Dissoziationspfad beschreiten zu lassen und konkurrierende Pfade zu unterdrücken. Um diese Potentialmodifikation zu erreichen,

kann das elektrische Laserfeld entsprechend angepasst werden, wobei unterschiedliche Ansätze existieren [8,9].

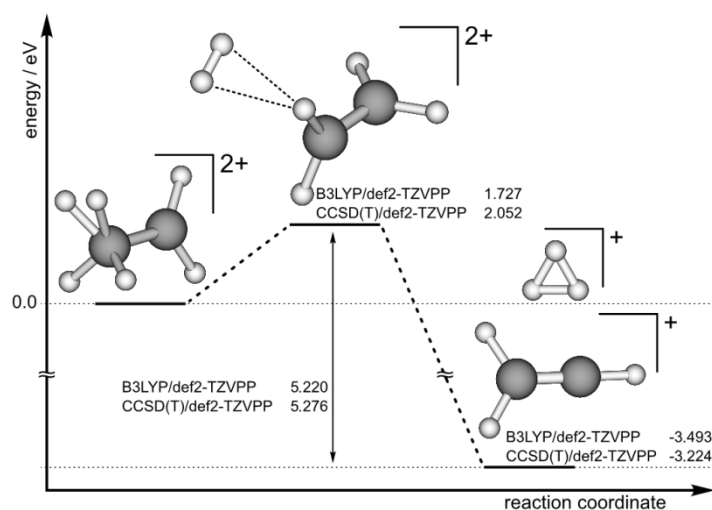
Vielversprechend für die Kontrolle der Fragmentierungsverhältnisse kleiner (organischer) Moleküle ist insbesondere die Manipulation der spektralen Phase des Laserpulses.[10,11,12,13,14] Es zeigte sich beispielsweise, dass ein linearer *chirp* die DCl-Fragmentation in D^+ oder Cl^+ deutlich beeinflussen kann.[14] Ebenso ist es möglich die Fragmentierung von Ethanol [11] und Methan[10] zu beeinflussen. Es sollte jedoch zwischen dem Effekt der spektralen Phase und einem Intensitätseffekt, der mit der Veränderung der Pulsdauer einhergeht unterschieden werden. Die Ermittlung der optimalen Phase für das Beschreiten eines gewünschten Reaktionskanals verläuft in der Regel empirisch, da der Zusammenhang zwischen Phase und Molekülzuständen komplex und noch nicht ausreichend verstanden ist. Dabei können grundsätzlich zwei Methoden unterschieden werden. Zum einen kann die Phase des Laserpulses systematisch variiert werden, zum anderen kann sie über ein Rückkopplungssystem, beispielsweise einen genetischen Algorithmus, optimiert werden [15,16].

Für eine systematische Variation, zum Beispiel des linearen *chirp* (vgl. **2.1.2 Frequenzdomäne und spektrale Phase**), wird wahrscheinlich nur ein lokales Maximum im Parameterraum erhalten. Dieses kann jedoch leichter zu erklären sein und daher womöglich mehr Einblick in die komplexen Zusammenhänge zwischen Phase und gewählten Reaktionskanälen bieten, als das Ergebnis eines genetischen Algorithmus. Dieser ermittelt das Optimum aller Parameter bezüglich einer vorgegebenen Observable, welches sehr komplex werden kann und daher eventuell schwer zu interpretieren ist.

Die Hauptfragestellung dieser Arbeit ist es insbesondere die dissoziative Ionisation des Ethans durch Manipulation der spektralen Phase von Femtosekundenpulsen zu beeinflussen und dadurch das Verständnis der ablaufenden Prozesse zu erhöhen. Es ist außerdem noch nicht ausreichend geklärt, in welchen der ablaufenden Prozesse, Ionisation oder Dissoziation, die Kontrolle über die spektrale Phase eingreift. Dies soll hier ebenfalls untersucht werden.

Ethan ist eines der kleinen organischen Moleküle, deren dissoziative Ionisation seit einiger Zeit Gegenstand des Forschungsinteresses ist [10,11,12,13,17,18,19,20]. Es ist außerdem bekannt für die Bildung des H_3^+ -Fragmentions[19], das mit seiner 2-Elektronen-3-Zentren($2e3z$)-Bindung das einfachste multiatomare Molekül ist, wie auch das einfachste, bei dem drei Atomkerne mit nur zwei Elektronen verknüpft sind.[21,22;23,24,25; zitiert nach 26] H_3^+ erregt aufgrund seines häufigen interstellaren Vorkommens[27] und seiner zentralen Rolle als Protonendonator[28,29] besonderes Interesse. Sein Bildungsmechanismus aus Ethan ist bereits in früheren Arbeiten beleuchtet und prinzipiell aufgeklärt worden.[30,31,32] Ebenfalls eingehend untersucht wird die H_3^+ -Bildung aus anderen organischen Molekülen, wie Methanol oder Allen, in der fs-

Laserionisation.[17,18,19,20] Dabei wurde die Bildung von H_3^+ aus unterschiedlichen organischen Verbindungen festgestellt, auch wenn diese keine Methylgruppe besitzen.[20] Für eine solche Reaktion ist eine Wasserstoff- oder Protonenmigration notwendig. Dass H-Migration auch in Molekülen mit Methylgruppen eine wichtige Bedeutung spielt, ist am Beispiel von teilweise deuteriertem Methanol gezeigt worden.[17] Für die H_3^+ -Bildung aus Ethan wurden hohe kinetische Energien für das H_3^+ von mehreren Elektronenvolt (eV) gefunden, was darauf hinweist, dass das H_3^+ durch den COULOMB-Zerfall eines mehrfach geladenen *precursor ions* (engl. für ionische Vorstufe) entsteht. Gestützt wurde diese Vermutung durch die nach dem Energieerhaltungssatz zu erwartende, kinetische Energie des C_2H_3^+ , die für hohe Laserenergien gefunden wurde. Durch quantenmechanische Rechnungen konnte dann der vollständige Reaktionspfad, bestehend aus zweifacher Ionisation, Umlagerung in einen Zwischenzustand und anschließender COULOMB-Explosion, aufgeklärt werden (**Abbildung 1**).[32]



**Abbildung 1 Quantenchemisch berechneter Reaktionspfad
 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_3^+$ [32]**

Auch hier erfordert die Bildung des $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$, dessen stabilste Form als $\text{CH}_4\text{CH}_2^{2+}$ beschrieben wird [33], eine H-Migration. Davon ausgehend bildet sich ein Übergangszustand durch die Rotation und Entfernung einer nahezu neutral geladenen H_2 -Einheit vom Rest des Ions.

Es ist daher außerdem ein Anliegen dieser Arbeit, die COULOMB-Explosion des doppelt geladenen *precursor ion* in H_3^+ und C_2H_3^+ durch Koinzidenz-Experimente zu bestätigen. Einige der Experimente zu diesem Punkt aus einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um Prof. K. Yamanouchi sind im Auswertungsteil dargestellt. Aus dieser Kooperation stammen ebenfalls Experimente mit dem teilweise deuteriertem Ethan CH_3CD_3 , welche zur genaueren Untersuchung der H-Migration durchgeführt wurden und später erläutert werden.

Aufgrund der gut verstandenen Reaktionen von Ethan, die Einfach- und Doppelionisation sowie Fragmentationen beinhalten, wird hier dieses System verwendet, um den Kontrolleinfluss der spektralen Phase auf die verschiedenen Prozesse zu untersuchen.

Ein weiteres aktuell diskutiertes Thema auf dem Gebiet der Reaktionskontrolle mit ultrakurzen Laserpulsen ist das der Elektronenlokalisation. Elektronenbewegungen sind um ein vielfaches schneller als die Bewegung der Atomkerne. Sie laufen im Attosekundenzeitbereich ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) ab. Es hat sich in der Vergangenheit erwiesen, dass intensive Pulse mit wenigen optischen Zyklen (engl. *few-cycle pulses*) dazu geeignet sind, die Elektronenbewegung in Atomen [34,35,36,37] und einfachen Molekülen, wie den zwei-Elektronensystemen D_2 , HD und H_2 [38,39,40], zu steuern. Die Elektronenlokalisation hat dabei bedeutenden Einfluss auf die Reaktionen des Systems. Es ist zum Beispiel möglich, zu steuern an welchem der beiden Kerne das Elektron, das sich nach der Ionisation von D_2 zu D_2^+ noch im System befindet, bei der Dissoziation verbleibt ($\text{D}_2^+ \rightarrow \text{D} + \text{D}^+$ oder $\text{D}_2^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{D}$). [38] Das Werkzeug für die Steuerung der Elektronenlokalisation ist hierbei die Träger-Einhüllende-Phase (engl. *carrier-envelope phase*; CEP) des *few-cycle* Pulses.

Dass ähnliche Effekte auch in Systemen mit vielen Elektronen gefunden werden können, zeigt das Beispiel des CO, bei dessen dissoziativer Ionisation die Austrittsrichtung der O^+ und C^+ Fragmentionen durch die CEP beeinflusst werden konnte [41,42]. Es stellt sich dabei die Frage, inwiefern der Ionisations- beziehungsweise der Dissoziationsschritt die von der CEP abhängige Asymmetrie in der Austrittsrichtung der Ionen beeinflussen.

Um der Frage nach der Bedeutung von Ionisation und Dissoziation in durch CEP kontrollierten Prozessen weiter nachzugehen, wird in dieser Arbeit die CEP-abhängige Entstehung der Fragmentionen D^+ , Cl^+ aus DCl sowie die richtungsabhängige Freisetzung der ebenfalls entstehenden Elektronen diskutiert. Die CEP-Abhängigkeit der Dissoziation dieses Systems wurde bereits für längere Wellenlängen berechnet. [43,44]

Die relevanten Prozesse der dissoziativen Ionisation des DCl sind in **Abbildung 2** dargestellt. Zunächst wird das DCl durch Tunnelionisation zu DCl^+ ionisiert. Bei anschließender Rekollision mit dem Elektron wird ausreichend Energie auf das Ion, welches sich im Grundzustand ($\text{X}^2\Pi$) befindet, übertragen, um in hochangeregte Zustände zu gelangen und zu dissoziieren, wobei D^+ (aus $2^2\Pi$) oder Cl^+ (aus $\text{X}^2\Pi$ und $3^2\Pi$) entstehen können. [45]

Die Bildung von D^+ und Cl^+ durch *bond-softening*, wie sie in [46,47] beschrieben wurde, werden dabei für die im Folgenden vorgestellten Experimente vernachlässigt, da kaum Ionen mit den entsprechenden geringen kinetischen Energien auftreten.

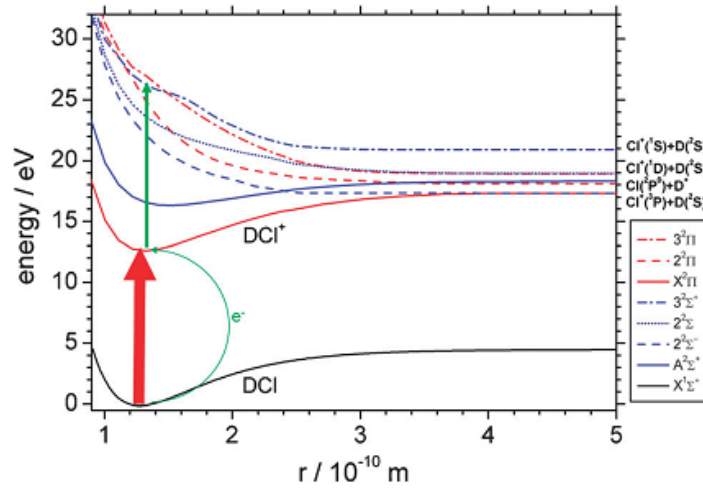


Abbildung 2 Anregung, Ionisation und Dissoziation des DCl, Tunnelionisation (roter Pfeil), Elektronen-Rekollision und resultierende weitere Anregung (grüne Pfeile) [45]

In DCl-CEP-Experimenten aus einer vorangegangenen Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Kling [45, 48] wurden ungerichtete DCl-Moleküle von einem ~ 5 fs-Laserpuls (Zentralwellenlänge: 720 nm) mit definierter CEP ionisiert und die D^+ - sowie die Cl^+ -Fragmenten orts aufgelöst detektiert. Dabei wurde für eine Laserintensität von $1.3 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ die in **Abbildung 3** dargestellten invertierten, orts aufgelösten D^+ und Cl^+ Ionensignale gefunden.

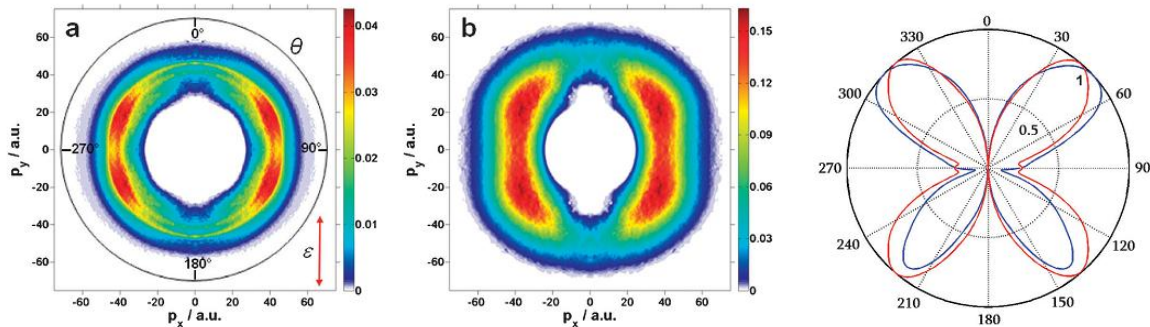


Abbildung 3 links: Schnitt durch die CEP-gemittelte Impulsverteilung von D^+ (a) und Cl^+ (b), Laserpolarisationsrichtung (roter Pfeil), rechts: berechnete Ionisationswahrscheinlichkeit aus dem HOMO des DCl, CEP-unabhängig (rot), für $\varphi_0 = 0$ (blau) [45]

Die theoretisch berechnete Ionisationswahrscheinlichkeit von DCl zu DCl^+ ist ebenfalls abhängig vom Winkel zwischen Molekülachse und Laserpolarisationsrichtung dargestellt. Die rote Spur stellt dabei die über verschiedene CEP gemittelte Ionisationswahrscheinlichkeit dar, die blaue die Ionisationswahrscheinlichkeit für eine bestimmte CEP ($\varphi_0 = 0\pi$). Es ist zu erkennen, dass die Ionisationswahrscheinlichkeit der theoretischen Berechnung zufolge für die Ausrichtung des Moleküls in einem Winkel θ von ungefähr 45° (auch 135° , 225° und 315°) zur Laserpolarisation am größten ist. Für $\varphi_0 = 0\pi$ zeigt das der maximale, elektrische Feldvektor nach oben und die Orientierung des DCl (im 45° -Winkel) mit nach oben zeigendem Cl ist für die Ionisation deutlich bevorzugt. Eine solche vom elektrischen Feld abhängige Ionisationswahrscheinlichkeit für verschiedene Molekülerorientierungen kann durch den starken Dipolcharakter des DCl erklärt

werden, dessen Elektronen vorrangig am Cl-Kern lokalisiert sind. Für zufällige CEP entsprechend der in rot dargestellten Berechnung mittelt sich dieser Effekt jedoch heraus.

Im Gegensatz zur theoretischen Berechnung weist jedoch vor allem die experimentelle Detektion des D^+ die höchste Wahrscheinlichkeit für Ionen mit Impulsvektoren im Winkel von etwa 60° (auch 120° , 240° und 300°) auf. Dies deutet daraufhin, dass die ursprüngliche, aus dem Ionisationsschritt stammende, Verteilung in den weiteren Reaktionsschritten modifiziert wird. Es wird demnach die Orientierung des DCI^+ vor der Dissoziation abgebildet.

Der Einfluss der CEP auf die Elektronenlokalisierung oder auf die Austrittsrichtung der entstehenden Ionen wird durch den Asymmetrieparameter beschrieben. Dafür wird das VM-Bild senkrecht zur Laserpolarisation in zwei Hälften geteilt. Das Signal wird für beide Hälften (oben und unten) getrennt in einem Winkel von $\pm\theta$ zur Polarisationsachse für einen definierten Energiebereich ΔE integriert (vgl. **3.1.3.1 Auswertung der VM-Bilder**, S.79). Anschließend wird der Asymmetrieparameter a (**Gleichung 1.1**) für jede CEP bestimmt.

$$a = \frac{Y(\Delta E, \theta, \varphi_0) - Y(\Delta E, \pi - \theta, \varphi_0)}{Y(\Delta E, \theta, \varphi_0) + Y(\Delta E, \pi - \theta, \varphi_0)}$$

Gleichung 1.1 Asymmetrieparameter a [adaptiert nach 45]

Werden auf der oberen Hälfte des Detektors mehr Ionen oder Elektronen detektiert als auf der unteren, ist der Asymmetrieparameter positiv, ist das Signal auf der unteren Hälfte größer, so ist er negativ.

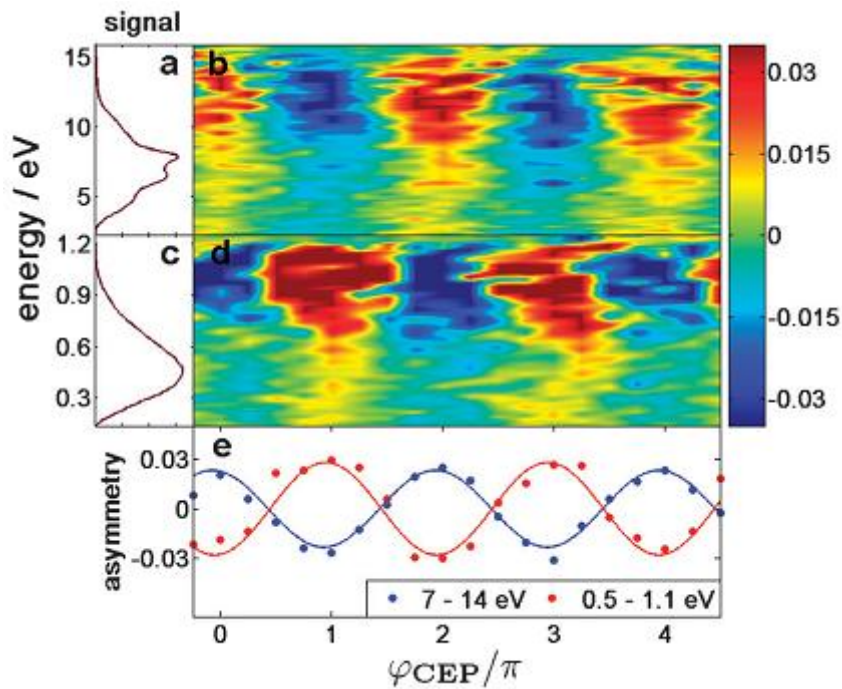


Abbildung 4 CEP-gemittelte, energieabhängige Ionensignale für D^+ (a) und Cl^+ (c), Asymmetrieparameter in Abhängigkeit von CEP und Energie für D^+ (b) und Cl^+ (d), Asymmetrieparameter in einem bestimmten Energieintervall für D^+ und Cl^+ (e)

Für beide Signale, das D^+ und das Cl^+ -Signal, konnte eine mit der CEP (sinus- oder cosinusförmig) oszillierende Asymmetrie gefunden werden (**Abbildung 4**), welche eine Verschiebung um ungefähr π zwischen den beiden Ionenspezies aufweist. Diese so oszillierende Asymmetrie stimmt mit der CEP-abhängigen Orientierung der DCl^+ -Ionen überein, da eine Verschiebung der CEP um π in einer Änderung der bevorzugten Orientierung um π (180°) resultiert.

Dass diese Asymmetrie am stärksten für Winkel von circa 45° zur Laserpolarisation ausgeprägt ist, weist darauf hin, dass sie bereits im Ionisationsschritt entsteht.

In dieser Arbeit soll die dissoziative Ionisation von DCl weiter beleuchtet werden. Um den CEP-Einfluss auf Ionisation und Dissoziation genauer zu untersuchen werden Experimente präsentiert, bei denen zusätzlich die Elektronenverteilung detektiert wurde. Außerdem wird der Einfluss der Laserintensität untersucht.

2 Theorie

2.1 Ultrakurze Laserpulse

Die Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen in der Größenordnung von einigen Femtosekunden basiert wie die grundsätzliche Erzeugung von Laserstrahlung auf dem Prinzip der stimulierten Emission.[49] Femtosekundenlaserpulse unterscheiden sich jedoch in vielerlei Hinsicht von kontinuierlicher (engl. *continuous wave*; cw) Laserstrahlung oder von zeitlich deutlich längeren Laserpulsen, beispielsweise im Nanosekundenbereich.

Die folgende Darstellung der Theorie bezüglich der mathematischen Beschreibung von Femtosekundenpulsen, sowie ihrer Erzeugung, Modulation und Charakterisierung, orientiert sich in Inhalt und Struktur hauptsächlich an den Quellen [50] und [51].

2.1.1 Mathematische Beschreibung in der Zeitdomäne

Wie Licht im Allgemeinen können ultrakurze Laserpulse durch ein elektromagnetisches Feld beschrieben werden, wobei im Folgenden nur der elektrische Anteil betrachtet wird. Im Gegensatz zu kontinuierlicher Laserstrahlung enthält ein Femtosekundenpuls jedoch nicht nur eine Wellenlänge, sondern besteht aus einer Vielzahl unterschiedlicher Frequenzen, die in einem festen Phasenbezug zueinander stehen. Dabei gilt, dass umso mehr Frequenzen an der Pulsbildung beteiligt sein müssen, je kürzer der Puls in der Zeitdomäne sein soll. Dieser Zusammenhang wird über das Zeit-Bandbreiten-Produkt (**Gleichung 2.1**) gegeben, welches sich aus der HEISENBERGSCHEN'schen Unschärferelation ableitet.

$$\Delta t \cdot \Delta \nu \geq \frac{2 \ln 2}{\pi} \approx 0.441$$

Δt : zeitliche Halbwertsbreite (FWHM_t); $\Delta \nu$: spektrale Halbwertsbreite (FWHM_ν)

Gleichung 2.1 Zeit-Bandbreiten-Produkt

Dabei gilt der Wert 0.441 als untere Grenze für gaußförmige Pulse, die bei Erreichen dieses Wertes auch als FOURIER- oder transformlimitiert (TL) bezeichnet werden. Die Halbwertsbreite (engl. *full width at half maximum*; FWHM) der zeitlichen Intensität ist für diese Pulse bei gegebenem Spektrum somit die kleinstmögliche. Für quadratische, hyperbolische oder anders geformte Pulse ist die untere Grenze entsprechend größer.[50]

Das elektrische Feld $E(t)$ eines Femtosekundenpulses, wie es in **Abbildung 5** dargestellt ist, wird mit **Gleichung 2.2** beschrieben. Dabei ist ω_0 die *carrier frequency* (engl. für Trägerfrequenz). Für 800 nm entspricht $\omega_0 = 3.75 \cdot 10^{14}$ Hz, was zu einer Periodendauer von 2.67 fs führt. $A(t)$ wird als *envelope function* (engl. für einhüllende Funktion) bezeichnet und ist über **Gleichung 2.3** mit der zeitlichen Intensität $I(t)$ verknüpft.

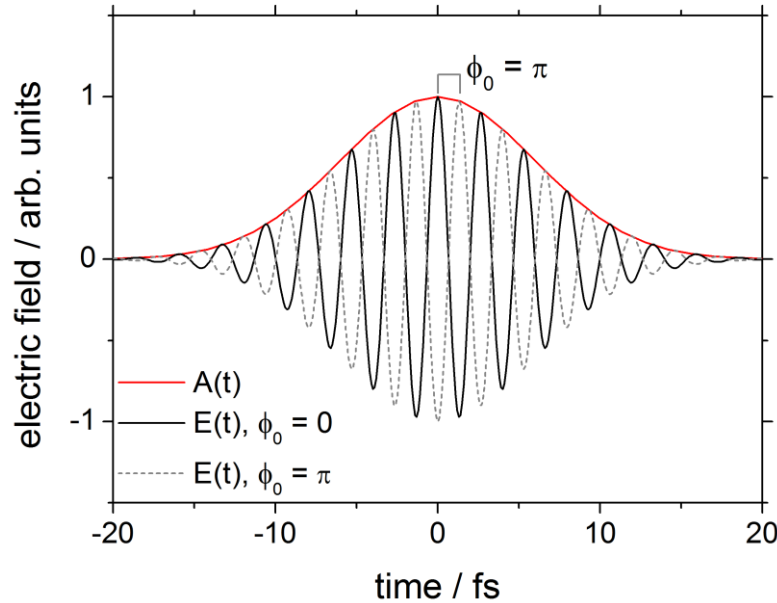


Abbildung 5 Elektrisches Feld eines 20 fs-Laserpulses ($\omega_0 = 800$ nm) ohne Phasenversatz zur Amplitude $A(t)$ (schwarz), elektrisches Feld eines 20 fs-Laserpulses ($\omega_0 = 800$ nm) mit Phasenversatz π (grau) zur Amplitude

Durch Integration über die Zeit erhält man daraus die Gesamtintensität des Pulses. Der Phasenunterschied ϕ_0 zwischen *carrier frequency* und *envelope function* wird als CEP oder absolute Phase bezeichnet und spielt für Pulsdauern < 10 fs eine wichtige Rolle.

$$E(t) = A(t) \cdot \cos(\phi_0 + \omega_0 \cdot t)$$

$A(t)$: einhüllende Funktion; ω_0 : Trägerfrequenz; t : Zeit

ϕ_0 : CEP, Phasenverschiebung zwischen einhüllender Funktion und Trägerfrequenz

Gleichung 2.2

$$I(t) = \frac{1}{2} \cdot \epsilon_0 \cdot c \cdot n \cdot A(t)^2$$

ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums; c : Lichtgeschwindigkeit; n : Brechungsindex

Gleichung 2.3

Für Pulse mit einem *chirp* (*to chirp* engl. für zwitschern), das heißt mit einer zeitlichen Variation der Frequenz, muss die CEP durch die zeitabhängige Phase $\phi_a(t)$ erweitert werden, um das Feld zu korrekt wiederzugeben (**Gleichung 2.4**).

$$E(t) = A(t) \cdot \cos(\phi(t))$$

mit $\phi(t) = \phi_0 + \omega_0 \cdot t + \phi_a(t)$

Gleichung 2.4

Beschrieben wird diese zeitabhängige Frequenzvariation über die instantane Kreisfrequenz $\omega_{\text{inst}}(t)$ beziehungsweise die instantane Frequenz $\nu_{\text{inst}}(t)$ (**Gleichung 2.5**).

$$\omega_{\text{inst}}(t) = \frac{d\phi(t)}{dt} = \omega_0 + \frac{d\phi_a(t)}{dt}$$

$$\nu_{\text{inst}}(t) = \nu_0 + \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{d\phi_a(t)}{dt}$$

Gleichung 2.5 Instantane (Kreis-)Frequenz

Ist $\phi_a(t)$ beispielsweise proportional zu t^2 , so steigt oder fällt die Frequenz linear mit der Zeit, was als linearer *up-chirp* (positiver *chirp*) oder *down-chirp* (negativer *chirp*) bezeichnet wird (**Abbildung 6**). Lineare *chirps* nehmen in dieser Arbeit eine zentrale Rolle ein und werden im Folgenden näher erläutert.

2.1.2 Frequenzdomäne und spektrale Phase

Femtosekundenpulse, wie elektromagnetische Wellen im Allgemeinen, können nicht nur in der Zeitdomäne sondern ebenfalls in der Frequenzdomäne beschrieben werden. Das ist nützlich, da im Allgemeinen die Beeinflussung der Lichtfelder in der Frequenzdomäne geschieht, da diese erheblich einfacher zugänglich ist (**2.1.6 Pulsformung**, S. 37).

Das komplexe Spektrum des Femtosekundenpulses ist über FOURIER- (**Gleichung 2.6**) beziehungsweise inverse FOURIER-Transformation (**Gleichung 2.7**) mit dem elektrischen Feld verbunden.

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cdot e^{-i\omega t} dt$$

$\tilde{E}(\omega)$: komplexes Spektrum; ω : Kreisfrequenz

Gleichung 2.6 Fourier-Transformation

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) \cdot e^{i\omega t} d\omega$$

Gleichung 2.7 Inverse Fourier-Transformation

Äquivalent zum elektrischen Feld kann $\tilde{E}(\omega)$ nun in die spektrale Intensität (im Weiteren auch als Spektrum bezeichnet) $I(\omega)$ und die spektrale Phase $\varphi(\omega)$ zerlegt werden (**Gleichung 2.8**). Da $E(t)$ real ist, sind die Informationen dieser beiden Größen für positive und negative Frequenzen äquivalent. Negative Frequenzen werden im Folgenden zumeist nicht berücksichtigt.

$$\tilde{E}(\omega) = \sqrt{\frac{\pi}{\epsilon_0 \cdot c \cdot n}} I(\omega) \cdot e^{-i \cdot \varphi(\omega)}$$

$I(\omega)$: spektrale Intensität / Spektrum; $\varphi(\omega)$: spektrale Phase

Gleichung 2.8

Die spektrale Phase kann als TAYLOR-Reihe (**Gleichung 2.9**) entwickelt werden. Wobei die einzelnen Terme für unterschiedliche *chirp*-Typen stehen.

$$\begin{aligned} \varphi(\omega) &= \sum_{j=0}^{\infty} (\omega - \omega_0)^j \cdot \frac{1}{j!} \cdot \left. \frac{\partial^j \varphi}{\partial \omega^j} \right|_{\omega=\omega_0} \\ &= \underbrace{\varphi_0(\omega_0)}_{=\phi_0} + (\omega - \omega_0) \cdot \underbrace{\frac{1}{1!} \cdot \left. \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_0}}_{=\tau} + (\omega - \omega_0)^2 \cdot \underbrace{\frac{1}{2!} \cdot \left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \omega^2} \right|_{\omega=\omega_0}}_{=\frac{1}{2!} \cdot \text{GDD} = \alpha} + (\omega - \omega_0)^3 \cdot \underbrace{\frac{1}{3!} \cdot \left. \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \right|_{\omega=\omega_0}}_{=\frac{1}{3!} \cdot \text{TOD} = \beta} + \dots \end{aligned}$$

Gleichung 2.9 TAYLOR-Reihenentwicklung der spektralen Phase

Der erste Term entspricht der CEP ($\phi_0 = \varphi_0$), während der zweite Term, die lineare spektrale Phase, für eine zeitliche Verschiebung (engl. *delay*; τ) des ganzen Pulses verantwortlich ist. Keiner der beiden Terme wirkt sich auf die *envelope function* aus.

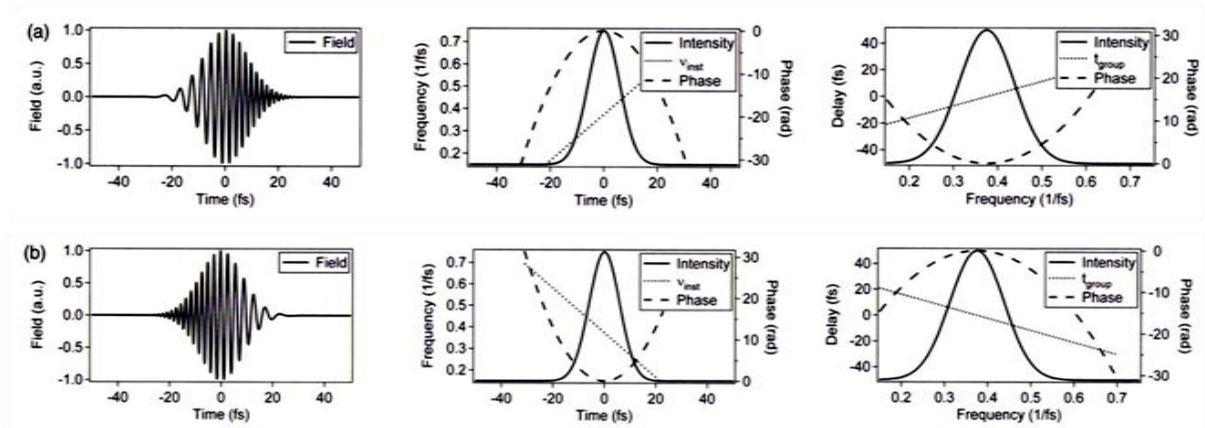


Abbildung 6 (a) linear *up-chirp*, elektrisches Feld, temporale Intensität und Phase, spektrale Intensität und Phase; (b) linear *down-chirp*, elektrisches Feld, temporale Intensität und Phase, spektrale Intensität und Phase [51]

Eine lineare Abhängigkeit zwischen Zeit und Frequenz, den bereits in Kapitel 2.1.1 beschriebenen linearen *chirp* für $\phi(t) \sim t^2$, wird durch den dritten Term der Reihenentwicklung erhalten (**Abbildung 6**). Dabei ist α der lineare *chirp*-Parameter und die zweite Ableitung der Phase nach der Frequenz wird als Dispersion zweiter Ordnung oder als *group delay dispersion* (engl. für Dispersion der Gruppenlaufzeit; GDD) bezeichnet. Im Allgemeinen erzeugt die Ausbreitung des Lichts durch ein Medium (**Gleichung 2.10**) einen positiven linearen *chirp*. Dieser resultiert aus der unterschiedlichen Verzögerungen der einzelnen Frequenzen durch unterschiedliche Brechungsindizes $n(\omega)$.

$$\varphi_{\text{Medium}}(\omega) = k(\omega) \cdot L = \frac{\omega}{c_0} \cdot n(\omega) \cdot L$$

$k(\omega)$: Kreiswellenzahl; L : Länge des Mediums; c_0 : Vakuumlichtgeschwindigkeit

Gleichung 2.10

Für die Ausprägung des *chirp* und damit die Größe der FWHM_t ist dabei die Länge L des Durchtritts durch das Medium entscheidend, aber auch die spektrale Breite des Pulses. Einem Puls mit einer hohen Bandbreite wird ein größerer *chirp* aufgeprägt werden, da die hochfrequenten und niederfrequenten Anteile relativ zueinander stärker verschoben werden als bei einem Puls mit einer geringeren Bandbreite.

Wird die durch das Medium erzeugte spektrale Phase nach der Frequenz abgeleitet, ergibt sich die Gruppenlaufzeit (engl. *group delay*; t_{group} ; **Gleichung 2.11**). Sie beschreibt die Verzögerung des gestörten Pulses gegenüber dem ungestörten Puls, bezogen auf die Maxima der *envelope functions*. In der allgemeinen Form $t_{\text{group}}(\omega) = d\varphi/d\omega$ beschreibt der *group delay* die relative zeitliche Verschiebung der einzelnen spektralen Komponenten.

$$t_{\text{group}} = \frac{d\varphi_{\text{Medium}}}{d\omega} = L \cdot \frac{dk}{d\omega} = \frac{L}{v_{\text{group}}}$$

t_{group} : Gruppenlaufzeit; v_{group} : Gruppengeschwindigkeit

Gleichung 2.11 Gruppenlaufzeit

Der Durchtritt durch optische Materialien wirkt sich damit umso mehr aus, je kürzer die verwendeten Ausgangspulse sind. Ist jedoch der so verursachte *chirp* bekannt, kann durch die zusätzliche Aufprägung eines entsprechenden negativen *chirp* die Auswirkung des Mediums kompensiert werden (**2.1.6 Pulsformung**).

Die zeitliche Verbreiterung Δt_{lin} die der Puls durch einen aufgeprägten linearen *chirp* erfährt ist über **Gleichung 2.12** mit der FWHM_t des FOURIER-limitierten Pulses Δt_{TL} und der GDD verknüpft.

$$\Delta t_{\text{lin}} = \sqrt{\Delta t_{\text{TL}}^2 + \left(4 \cdot \ln 2 \cdot \frac{\text{GDD}}{\Delta t_{\text{TL}}} \right)} = \sqrt{\Delta t_{\text{TL}}^2 + \left(8 \cdot \ln 2 \cdot \frac{\alpha}{\Delta t_{\text{TL}}} \right)}$$

Gleichung 2.12

Der letzte hier beleuchtete, kubische Term der TAYLOR-Reihenentwicklung, der den *chirp*-Parameter β bedingungsweise eine Dispersion dritter Ordnung (engl. *third-order dispersion*; TOD) beinhaltet, erzeugt einen sogenannten quadratischen *chirp* (**Abbildung 7**). Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass seine Zentralfrequenz die zeitlich erste ist, während die größeren und kleineren Frequenzen entsprechend später ankommen. Dadurch wird eine Schwebungsstruktur (engl. Schwebung = *beat*) erzeugt, die zu einer Reihe von Prä- oder Postpulsen führt. Deren zeitliche Amplitude nimmt, entsprechend den Beträgen einer AIRY-Funktion, je nach Vorzeichen

entweder ab (positive kubische Phase) oder zu (negative kubische Phase). Zwischen den einzelnen Pulsen tritt ein Phasensprung von π auf. Die Angabe einer FWHM_t für Pulse mit kubischer Phase wird dem tatsächlichen Zeitverlauf nicht gerecht. Sie unterschätzt die tatsächliche Pulsdauer deutlich, da viele der Nebenpulse nicht mehr erfasst werden.

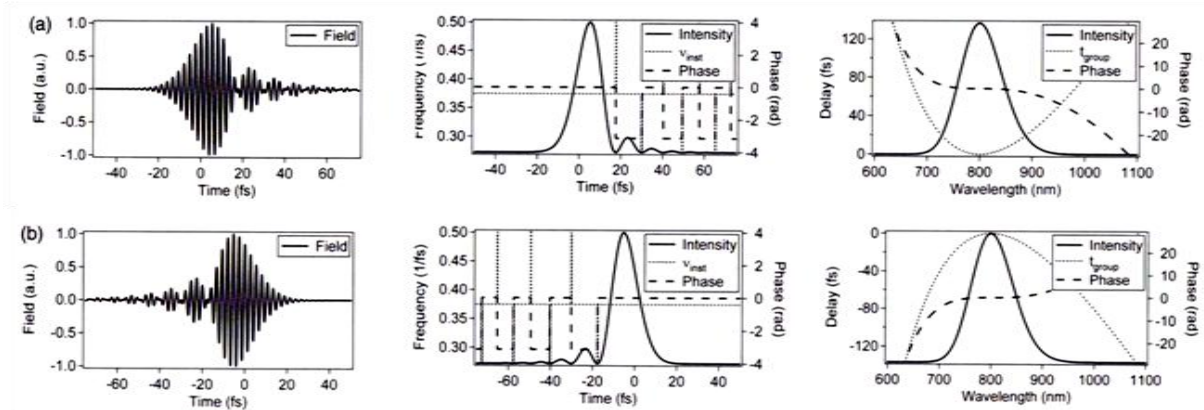


Abbildung 7 (a) positiver quadratischer *chirp*, elektrisches Feld, temporale Intensität und Phase, spektrale Intensität und Phase; (b) negativer quadratischer *chirp*, elektrisches Feld, temporale Intensität und Phase, spektrale Intensität und Phase [51]

Die bisher aufgeführten Terme reichen in der Regel aus um „wohlerzogene“ (engl. *well-behaved*) Pulse zu beschreiben. Für komplexere Formungen des elektrischen Feldes müssen Terme höherer Ordnung herangezogen werden, die hier nicht gesondert betrachtet werden.

Bisher wurde ausschließlich der zeitliche *chirp* betrachtet. Eine jedoch ebenfalls bekannte Problematik von Femtosekundenpulsen ist, dass die beteiligten Frequenzen nicht gleichmäßig über den ganzen Strahlquerschnitt verteilt sein müssen. Ein solcher räumlicher (engl. *spatial*) *chirp* tritt vor allem bei der Verwendung von dispersiven Elementen auf, zum Beispiel bei der Frequenzaufspaltung und anschließender –zusammensetzung durch zwei Gitter in einem Kompressor oder einem 4f-Pulsformer (vgl. **2.1.6 Pulsformung**, S.37 und **3.1.1.1 4f-Pulsformer**, S.65). Durch genaue Ausrichtung der dispersiven Elemente kann ein räumlicher *chirp* und die dadurch verursachte Pulsdauerverbreiterung vermieden werden.

2.1.3 Pulserzeugung

Die Erzeugung von Femtosekundenpulsen findet wie die Erzeugung von längeren Pulsen oder kontinuierlicher Strahlung im Allgemeinen in einem optischen Resonator statt. Dieser besteht im einfachsten Fall aus einem Lasermedium und zwei Spiegeln, zwischen denen die Laserstrahlung hin und her reflektiert wird und dabei mehrfach das Lasermedium passiert. Die Laserstrahlung kann den Resonator durch einen der zwei Spiegel, welcher teildurchlässig ist, verlassen. Es

werden dabei nur Wellenlängen verstärkt, die ein n -tel ($n \in \mathbb{N}$) der Kavitätslänge L sind. Diese longitudinalen Moden haben einen konstanten Frequenzabstand $\Delta\nu$ und werden auch als Frequenzkamm bezeichnet (**Gleichung 2.13**). Der Frequenzabstand kann auch als die reziproke Zeit, die das Licht für einen Umlauf in der Kavität benötigt, beschrieben werden (engl. *round trip time*; t_{RT}).

$$\Delta\nu = \nu_{n+1} - \nu_n = \frac{c}{2 \cdot L} = \frac{1}{t_{RT}}$$

Gleichung 2.13

Das Spektrum wird dabei natürlich zunächst durch die Emission der beteiligten Übergänge des Lasermediums bestimmt. Im emittierten Laserspektrum sind jedoch nur solche Frequenzen des Frequenzkamms enthalten, deren Verstärkung größer ist, als die Verluste für die jeweilige Wellenlänge, zum Beispiel durch Absorption an den Spiegeln oder anderen Optiken, welche sich in der Kavität befinden können. Das gesamte elektrische Feld all dieser Frequenzen ergibt sich durch Superposition nach **Gleichung 2.14**.

$$E(t) = \sum_{n=0}^{N-1} E_n \cdot \sin[2 \cdot \pi \cdot (\nu_0 + n \cdot \Delta\nu) \cdot t + \phi_n(t)]$$

Gleichung 2.14

Um einen Laserpuls zu erzeugen, müssen die Phasen der einzelnen Frequenzen in einem festen linearen Phasenbezug zueinander stehen und dürfen nicht variieren. Diese Bedingung wird als Moden-Kopplung (engl. *mode locking*; ML) bezeichnet. Sind die einzelnen Phasen relativ ohne festen Bezug zueinander fixiert, entsteht kein einzelner Laserpuls, der in der Kavität umherläuft, aber das Intensitätsmuster wird nach jedem Umlauf wiederholt. Im Falle dass die Phasen willkürlich fluktuieren, tut dies auch die emittierte Laserintensität.

Die Anzahl der gekoppelten Moden ist bestimmend für Peakintensität und Pulsdauer. Je mehr Moden an der Pulsbildung beteiligt sind, desto höher wird die Peakintensität während die Pulsdauer abnimmt.

Moden-Kopplung lässt sich über verschiedene Verfahren erreichen. Grundsätzlich zu unterscheiden sind dabei die aktive und die passive Moden-Kopplung. Aktive Moden-Kopplung kann beispielsweise mit einem akustooptischen oder einem elektrooptischen Modulator erreicht werden, der mit einer präzisen Periodizität von $1/t_{RT}$ einen zusätzlichen Verlust in der Kavität erzeugt. Die verlustfreien Bereiche erfahren dann eine deutlichere Verstärkung durch das Lasermedium. Es ist ebenfalls möglich eine zusätzliche periodische Verstärkung, zum Beispiel durch gepulstes Pumpen, zu implizieren, die zu einer weiteren Verstärkung desselben Bereichs führt.[52,53 zitiert nach 54]

Im Vergleich zur aktiven Moden-Kopplung, die von außen kontrolliert werden muss, ist es bei der passiven Moden-Kopplung nicht nötig, die Synchronisation zur Umlaufzeit aktiv zu steuern, sodass auf sehr schnell schaltbare Elektronik verzichtet werden kann. In der passiven Moden-Kopplung wird eine Modulation der Intensität in der Kavität durch die Laserstrahlung selbst erzeugt. Wenn diese ein nicht lineares Element passiert, das einen intensitätsabhängigen Verlust erzeugt, wird die Modulation der Intensität automatisch mit der Umlaufzeit synchronisiert und der Puls wird mit jedem Umlauf kürzer.[54] Dies kann durch einen sättigbaren Absorber erreicht werden, der eine zunehmende Absorption mit abnehmender Intensität aufweist. Als sättigbare Absorber könne zum Beispiel organische Farbstoffe eingesetzt werden. Je nach Länge ihrer Reaktionszeit können sie in schnell und langsam reagierende Absorber unterschieden werden. In der richtigen Anordnung können beide Typen zur Erzeugung ultrakurzer Pulse verwendet werden.[54] Hier soll darauf jedoch nicht weiter eingegangen werden.

Seit 1991 können Pulse mit einer Pulsdauer von weniger als 100 fs durch Titan:Saphir(Ti:Sa)-Laser erzeugt werden.[55 zitiert nach 54] Solche Feststofflaser haben sich in der Ultrakurzpulserzeugung gegenüber den zunächst verwendeten Farbstofflasern durchgesetzt, da sie eine große Bandbreite an Wellenlängen bieten und Leistungen von mehreren Watt sowie Pulsdauern von bis zu 5 fs erreichen können.[54] Generell kann die Moden-Kopplung in solchen Systemen durch KERR-Linsen-Moden-Kopplung (engl. *KERR lens mode-locking*, KLM) erreicht werden.

$$n = n_0 + n_2 \cdot I(t)$$

n_0 : linearer Brechungsindex, n_2 : nichtlinearer Brechungsindex 2. Ordnung

Gleichung 2.15 Optischer KERR-Effekt [54]

Der optische KERR-Effekt (**Gleichung 2.15**) besagt, dass der Brechungsindex eines Mediums, beispielsweise Ti:Sa, nichtlinear von der Intensität abhängt. n_2 ist materialabhängig; zur Veranschaulichung der Größenordnung wird jedoch häufig der nichtlineare Brechungsindex von Quarzglas mit $n_2 = 3 \cdot 10^{-16} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ angegeben.[56 zitiert nach 54] Der optische KERR-Effekt spielt somit nur bei hohen Intensitäten eine nennenswerte Rolle.

$$\Delta\phi(t) = -\frac{\omega}{c} \cdot n_2 \cdot I(t) \cdot L = -\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \cdot n_2 \cdot I(t) \cdot L$$

L : Länge des Durchtritts durch das KERR-Medium

Gleichung 2.16 [54]

Der intensitätsabhängige Brechungsindex führt zu einer Phasenverschiebung (**Gleichung 2.16**), welche wiederum über **Gleichung 2.5** eine Änderung der instantanen Frequenz hervorruft. Für $n_2 > 0$ werden vor der zeitlichen Maximalintensität neue niedrige Frequenzkomponenten und danach neue hohe Frequenzkomponenten erzeugt, was zu einer Verbreiterung des Spektrums und zu einem *up-chirp* führt. Dieser Prozess wird als Selbstphasenmodulation (engl. *self phase*

modulation; SPM) bezeichnet. Dem *up-chirp* wird in der Regel entgegengewirkt, indem in die Kavität Spiegel eingebracht werden, die so konstruiert sind, dass sie einen entgegengesetzten *chirp* aufprägen (vgl. **2.1.6.1 Einfache Pulsstreckung und Pulskomprimierung**, S.37).

Zugleich wird der Laserstrahl bei Durchgang durch ein KERR-Medium auch räumlich fokussiert. Weist das Strahlprofil eine GAUSS-förmige Verteilung auf, erfährt das intensivere Zentrum für $n_2 > 0$ einen größeren Brechungsindex als die peripheren Strahlareale, sodass sich das Material wie eine Konvexlinse verhält, die sogenannte KERR-Linse, und den Strahl fokussiert (**Gleichung 2.17**).

$$f = \frac{\pi \cdot r^4}{4 \cdot n_2 \cdot L \cdot P_{\text{Puls}}}$$

f : Brennweite, r : Strahlradius, P_{Puls} : Pulsleistung

Gleichung 2.17 Brennweite einer KERR-Linse bei GAUSS-förmigem Strahlprofil [57]

Da die Pulsleistung für längere Pulse und im Grenzfall kontinuierliche Strahlung deutlich geringer ist als für kurze Pulse, wirkt sich der Effekt der Selbstfokussierung besonders stark auf kurze Pulse aus. Dies führt zu einer besseren Überlappung mit der Pumpstrahlung (*soft-aperture KLM*) und somit zu einer höheren Verstärkung und einem geringeren Verlust in der Kavität. Es ist außerdem möglich, die weniger intensive und somit weniger fokussierte Strahlung durch das einbringen einer Apertur in die Kavität zu blocken (*hard-aperture KLM*).

KLM ist selbst-erhaltend, aber in der Regel nicht selbst-startend. Damit sich die oben beschriebenen Effekte auswirken und zur Moden-Kopplung führen können, muss zunächst eine Intensitätsfluktuation induziert werden, die zu einem Puls verstärkt werden kann. Häufig wird dafür die Kavitätslänge kurzzeitig durch Verschieben eines Endspiegels geändert.

2.1.4 Verstärkung

Die Energie der durch Modenkopplung erzeugten Pulse (auch als Oszillatorpulse oder *seed pulses* bezeichnet) mit einigen Nano- bis Picojoule reicht für viele Anwendungen, insbesondere für nichtlineare Prozesse wie Multiphotonenionisation, nicht aus. Daher werden sie in der Regel verstärkt. Dies geschieht mittels durch den Oszillatorpuls (engl. auch *seed* = Saat, Samen) stimulierte Emission in einem Verstärkermedium, welches von einem (Nanosekunden-)Laser gepumpt wird. Dabei müssen zwei mögliche Fälle ausbalanciert werden. Zum Einen soll eine möglichst hoher Energiegewinn (engl. *gain*) erreicht werden. Dafür darf das Verstärkersystem jedoch nur mit einer kleinen *input*-Energie (engl. für Eingabeenergie) betrieben werden, denn unter diesen Umständen steigt die Pulsenergie exponentiell mit dem Verstärkungsfaktor (engl. *gain factor*) für das kleine Eingangssignal. Dem System wird dann nur ein Teil der Energie

entzogen. Zum Anderen ist es natürlich wünschenswert dem System die komplette gespeicherte Energie zu entziehen. Zu diesem Zweck sollte im Sättigungsbereich des Systems gearbeitet werden, was jedoch nur zu einem geringen *gain* führt.[54] Eine Möglichkeit, einen möglichst hohen *gain* sowie eine hohe Energieextraktion zu erreichen, ist es den Verstärker aus mehreren Verstärkungsschritten (engl. *multiple stages*) aufzubauen. Zuerst sorgt ein Vorverstärker für den größten Teil des *gain*. Das kann in Femtosekundensystemen eine Verstärkung von 1 nJ auf 10 mJ mit einem *gain* von 10^7 sein. Dafür wird nur ein geringer Teil der Pumpenergie benötigt, da dies bei einem relativ kleinen Strahldurchmesser geschehen kann. Die weitere Verstärkung findet im Hauptverstärker mit größerem Strahldurchmesser und dem Hauptteil der Pumpenergie statt.[54] *Multiple stage* Systeme haben außerdem den Vorteil, dass zwischen den einzelnen Verstärkungsstufen regulierend eingegriffen werden kann, um beispielsweise *amplified spontaneous emission* (engl. verstärkte spontane Emission; ASE) oder Bandbreitenverengung entgegen zu wirken.[58]

Die Verstärkung von Femtosekundenpulsen ist generell anspruchsvoll, da nichtlineare optische Effekte berücksichtigt werden müssen. So kann die hohe Pulsintensität vor allem zu Selbstfokussierung und zu SPM führen. Während die SPM sich auf das Spektrum auswirkt und im Idealfall ausgenutzt werden kann, stellt die Selbstfokussierung ein wichtiges Problem dar. Durch die Veränderung des Strahlprofils beziehungsweise des Strahldurchmessers und dem damit verbundenen Anstieg der Peakintensität der Laserpulse kann die Zerstörschwelle der eingesetzten Materialien weit überschritten werden. Um dies zu verhindern muss die Länge des Verstärkers deutlich kleiner gewählt werden als die Selbstfokussierungslänge, die für Ti:Sa jedoch nur in der Größenordnung von wenigen Zentimetern liegt.[58] Um Selbstfokussierung während der Verstärkung zu verhindern, wird deshalb die *chirped pulse amplification* (engl. für Verstärkung von gechirpten Pulsen; CPA)[59 zitiert nach 58] eingesetzt. Dabei werden die zu verstärkenden Femtosekundenpulse in einem Pulstrecker (vgl. **2.1.6.1 Einfache Pulsstreckung und Pulskomprimierung**, S.37) mit einem linearen *chirp* versehen, der die Pulsdauer bis in den Picosekundenbereich verlängert und somit die Spitzenintensität der Pulse deutlich verringert. Im Folgenden ist die Verstärkung dann ein linearer Prozess, insofern das Verstärkermedium nicht gesättigt wird und dessen Bandbreite größer ist als die Bandbreite der zu verstärkenden Pulse. Anschließend werden die verstärkten Pulse in einem Kompressor wieder zeitlich gestaucht.

Die eigentliche Verstärkung kann auf verschiedene Arten erfolgen.[58] An dieser Stelle werden die beiden verwendeten Methoden, die Multipass-Verstärkung und die regenerative Verstärkung, beschrieben.

Für Feststofflaser ist der *gain* der für einen Durchgang durch das Verstärkermedium erhalten wird im Allgemeinen gering. Daher sind Verstärker häufig so aufgebaut, dass der zu verstärkende Puls

das Verstärkermedium mehrfach unter verschiedenen Winkeln passiert. In **Abbildung 8** ist der schematische Aufbau eines Multipass-Verstärkers dargestellt. Die Anzahl der Durchläufe des Lasersystems beträgt aus geometrischen Gründen meist nicht viel mehr als acht. Gut geeignet sind Multipass-Verstärker für Systeme mit höheren Repetitionsraten. Außerdem erfolgt durch den mehrfachen Durchlauf eine bessere Extraktion der Pumpenergie, die bei unzureichender Nutzung in ASE umgewandelt werden würde.

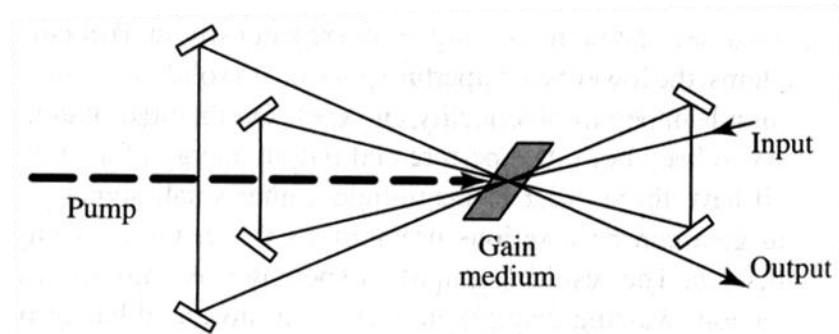


Abbildung 8 Schematischer Aufbau eines Multipass-Verstärkers [54]

Im Gegensatz zu Multipass-Verstärkern ist die Anzahl der Durchläufe durch das Verstärkermedium für regenerative Verstärker (**Abbildung 9**) nicht geometrisch durch den Aufbau der optischen Elemente festgelegt. Der zu verstärkende *seed*-Puls wird über einen optischen Schalter in das System eingekoppelt und propagiert dann zwischen zwei komplett reflektierenden Spiegeln, durch das Lasermedium hin und her, wobei er jedes Mal weiter verstärkt wird. Dies geschieht solange bis er über einen zweiten optischen Schalter (oder auch den ersten) wieder aus dem System ausgekoppelt wird.

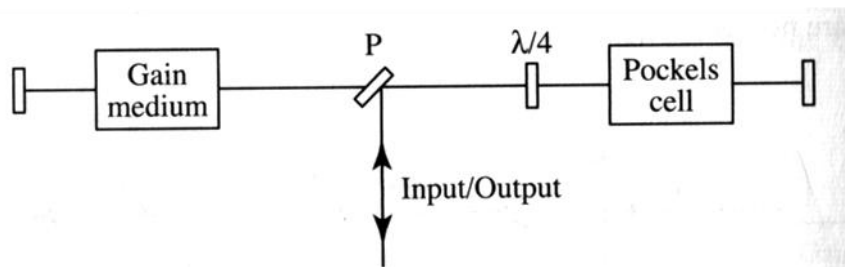


Abbildung 9 Schematischer Aufbau eines regenerativen Verstärkers [54]

Genau genommen könnte man den regenerativen Verstärker daher auch als spezielle Form des Multipass-Verstärker bezeichnen. Der regenerative Verstärker unterliegt in der Anzahl der Durchgänge keinen geometrischen Beschränkungen, sondern ist nur abhängig von der Speicherzeit der Energie im Lasermedium. Weiterhin ist der Strahlengang weniger komplex und daher einfacher auszurichten. Nachteilig in der fs-Anwendung kann sein, dass der Laserpuls relativ viel Material durchqueren muss, was zusätzliche *chirps* erzeugt und die Kompression am Ende erschwert.

2.1.5 Pulscharakterisierung

Die Messung und Charakterisierung von Pulsdauer und zeitabhängiger Amplitude beziehungsweise Phase von Femtosekundenpulsen birgt aufgrund der Kürze der Pulse einige Schwierigkeiten. Zwar ist das Spektrum einfach zu vermessen, die Methoden unterscheiden sich nicht von denen für andere Laserstrahlung, jedoch gehen dabei alle Phaseninformationen verloren. Auch in der Zeitebene gibt es gewöhnlich kein kürzeres (bekanntes) Ereignis als den Puls an sich, dass dazu genutzt werden kann diesen zu vermessen. Selbst schnellste Photodioden sind nicht in der Lage Pulsdauern von weniger als einigen Picosekunden (ps) zu bestimmen. Einige Möglichkeiten für die Charakterisierung von Femtosekunden pulsen werden im folgenden vorgestellt.

2.1.5.1 Autokorrelation

Eine Methode das Spektrum zu vermessen ist über FOURIER-Transformation. (Für die mathematische Beschreibung, werden konstante Vorfaktoren im Folgenden vernachlässigt.) Dabei wird die Intensität nach einem MICHELSON-Interferometer in Abhängigkeit der Verzögerung gemessen. Diese lineare interferometrische Autokorrelation (**Gleichung 2.18**) enthält die Pulsenergie und die Feldautokorrelation. Die FOURIER-Transformation der, auch als Interferogramm bezeichneten, Feldautokorrelation ist das Spektrum (**Gleichung 2.19**). Mit dieser Methode können keine Informationen über die Phase beziehungsweise den *chirp* oder die Pulsdauer erhalten werden.

$$S_{AC}^{lin}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} |E(t) + E(t - \tau)|^2 dt$$

$$= 2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} |E(t)|^2 dt}_{\text{Pulseenergie}} + 2 \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} E(t)E^*(t - \tau) dt}_{\text{Feldautokorrelation}}$$

$S_{AC}^{lin}(\tau)$: Lineare interferometrische Autokorrelation

Gleichung 2.18 Lineare, interferometrische Autokorrelation

$$I(\omega) = \mathcal{F} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} E(t)E^*(t - \tau) dt \right\}$$

Gleichung 2.19 Autokorrelationstheorem

Passiert der Laserstrahl vor der Messung der Intensität einen SHG-Kristall (engl. *second harmonic generation* = Frequenzverdopplung) erhält man eine Autokorrelation zweiter Ordnung (**Gleichung 2.20**). Aufgrund des nichtlinearen Prozess hängt die Form und die Breite der Autokorrelation von der Form und Dauer des zu vermessenden Pulses ab.

$$S_{AC}^{SHG}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ |E(t) + E(t + \tau)|^2 \right\}^2 dt$$

Gleichung 2.20 SHG-Autokorrelation

Auf Autokorrelationen zweiter und höherer Ordnung basieren eine Reihe an Methoden, die anderswo beschrieben werden.[51,54,58]

An dieser Stelle wird nur auf die häufig gebrauchte Intensitätsautokorrelation näher eingegangen. Prinzipiell ist dies eine Autokorrelation zweiter Ordnung, jedoch wird das Signal über einige optische Zyklen gemittelt und die Feinstruktur somit ausgewaschen. Dies kann durch schnelle Variation der Verzögerungszeit gegenüber der Zeitauflösung des Detektors oder durch gewinkelte Überlagerung beider Strahlengänge im SHG-Kristall erreicht werden.

$$S_{AC}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot I(t + \tau) \cdot dt = \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot I(t - \tau) \cdot dt = S_{AC}(-\tau)$$

Gleichung 2.21 Intensitäts-Autokorrelation

Die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion sind immer symmetrisch zu $\tau = 0$. Mathematisch gibt es für die Bestimmung der Pulsform aus der Autokorrelation auch bei Zuhilfenahme weiterer Informationen, wie dem Pulsspektrum, keine eindeutige Lösung. Sofern die Pulsform bekannt ist, kann die Pulsdauer mit guter Sicherheit bestimmt werden. Für unbekannte oder komplizierte nicht-GAUSS-förmige Pulse, mit beispielsweise Prä- oder Postpulsen, ist die Aussagefähigkeit über die Pulsdauer jedoch sehr begrenzt. Selbst komplizierte Pulse können zu relativ einfachen Autokorrelationen führen, die sich kaum von solchen mit einfachen Formen unterscheiden. Die Phase kann mit dieser Methode nicht erhalten werden.

2.1.5.2 FROG und GRENOUILLE

Eine gängige Methode zur Charakterisierung von Femtosekundenpulsen selbst mit komplizierten Phasen ist FROG (engl. *frequency resolved optical gating* = frequenz aufgelöstes, optisches Abtasten). Das Besondere an dieser Methode ist, dass sie sowohl in der Zeit- als auch in der Frequenzdomäne arbeitet. Als Ergebnis entsteht ein Spektrogramm (**Abbildung 10**). Als anschauliches Beispiel für ein Spektrogramm werden meist die Noten eines Musikstücks bemüht. Auf den Notenlinien/der „y-Achse“ wird die Frequenz dargestellt, durch die Takte/die „x-Achse“ die Zeit. Die zeitliche Ausdehnung der Frequenzen ist über die Länge der Noten (zum Beispiel halbe oder viertel Note) gegeben und die Intensität der Frequenzen über zusätzliche Informationen zur Lautstärke wie *fortissimo* oder *piano*.

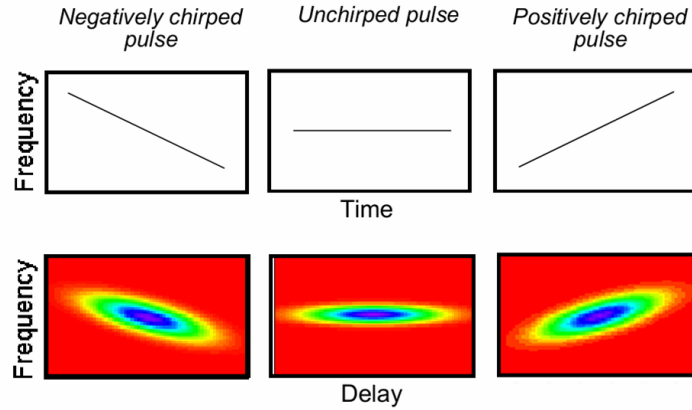


Abbildung 10 Spektrogramme für Pulse mit linearen *chirp* [60]

Die mathematische Beschreibung für ein Spektrogramm ist in **Gleichung 2.22** gegeben. Dabei ist $f(t)$ die zu charakterisierende Funktion, die durch die *gate*-Funktion (engl. für Tor) abgetastet wird. Da nach wie vor kein kürzeres Ereignis als der Puls selbst zur Verfügung steht, wird auch in diesem Fall der Puls verwendet um sich selbst zu vermessen. Man kann FROG also als Autokorrelation mit spektraler Auflösung verstehen. Im Gegensatz zur reinen Autokorrelation ist dieses Problem mathematisch eindeutig lösbar. Die Lösung kann mit einem entsprechenden Algorithmus ermittelt werden.

$$S_{\text{Spektrogramm}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot g(t - \tau) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} dt \right|^2$$

$S_{\text{Spektrogramm}}(\omega, t)$: Spektrogramm; $f(t)$: zu charakterisierende Funktion, $g(t - \tau)$: *gate*-Funktion

Gleichung 2.22 Spektrogramm

$$S_{\text{FROG}}^{\text{SHG}}(\omega, \tau) = \left| \int_{-\infty}^{\infty} E(t) \cdot E(t - \tau) \cdot e^{-i \cdot \omega \cdot t} dt \right|^2$$

Gleichung 2.23 SHG-FROG-Signal

Es gibt eine Reihe an verschiedenen FROG-Methoden. Für schwächere Pulse bietet sich SHG-FROG (**Abbildung 11, Gleichung 2.23**) an, da es am sensibelsten ist. Für Pulse mit höherer Intensität können FROG-Methoden dritter Ordnung verwendet werden, die direkt das Spektrogramm (Frequenz vs. Zeit) darstellen.

Im Folgenden wird auf das für diese Arbeit verwendete SHG-FROG näher eingegangen. Zunächst werden zwei identische Pulsrepliken erzeugt, von denen eine zeitlich variabel verzögert wird. Anschließend werden beide Pulsrepliken in einen dünnen SHG-Kristall fokussiert und dort überlagert. Das von der Verzögerungszeit abhängige Spektrum wird mit einem Spektrometer gemessen.

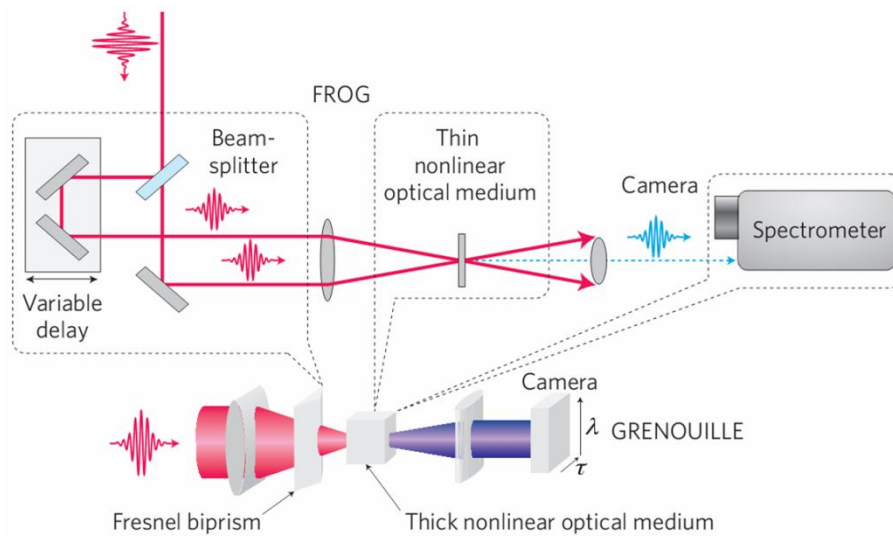


Abbildung 11 SHG-FROG-Aufbau [61]

Eine bedeutende Vereinfachung des in **Abbildung 11** gezeigten SHG-FROG-Aufbaus, stellt das GRENOUILLE (*grating-eliminated no-nonsense observation of ultrafast incident laser light e-fields*, **Abbildung 11** / **Abbildung 12**) da. Die Verzögerung beider Pulsrepliken wird dabei durch ein FRESNELSches Biprisma erreicht, das den Strahlengang teilt und überkreuzt in einen dicken SHG-Kristall fokussiert, sodass an verschiedenen Positionen in x-Richtung verschiedene Verzögerungszeiten realisiert werden. Der dicke SHG-Kristall ersetzt zum einen den dünnen SHG-Kristall, indem er zu einer Frequenzverdopplung führt, zum anderen das Spektrometer, da er nur eine relativ kleine Phasenanpassungsbandbreite (engl. *phase-matching bandwidth*) hat, was zu einer spektralen Aufspaltung in y-Richtung führt. Eine zylindrische Linse bildet den resultierenden Strahl auf einem zweidimensionalen Detektor ab, sodass in einer Dimension die Verzögerung und in der zweiten Dimension die SHG-Wellenlänge dargestellt wird.

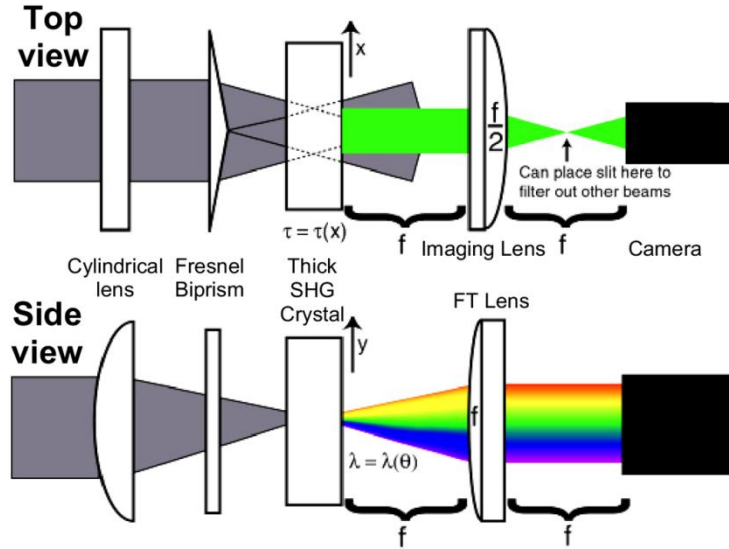


Abbildung 12 GRENOUILLE Details [62]

Dieser komprimierte Aufbau besteht aus deutlich weniger Komponenten, somit ist er günstiger, kompakter und viel einfacher zu justieren. Seine Sensibilität ist unter anderem aufgrund des dickeren SHG-Kristalls deutlich höher als bei anderen Methoden. Außerdem arbeitet GRENOUILLE in Echtzeit (engl. *real-time*) und im Einzelschussmodus (engl. *single-shot*), sodass einzelne Pulse charakterisiert werden können.

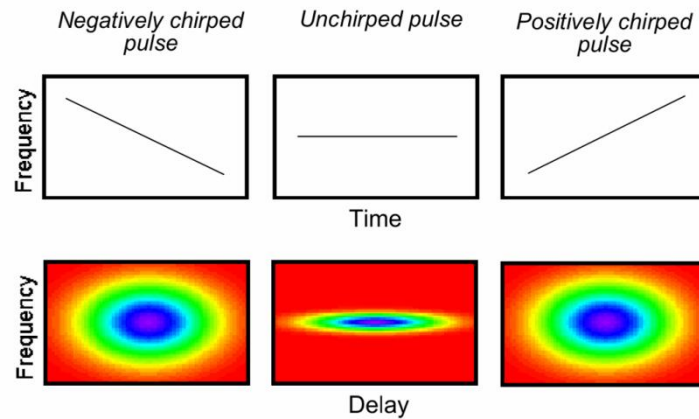


Abbildung 13 SHG-FROG-Signale für Pulse mit linearem *chirp* [60]

SHG-FROG- beziehungsweise GRENOUILLE-Signale enthalten „komplette“ Intensitäts- und Phaseninformationen. Sie sind jedoch immer symmetrisch zur Verzögerungszeit $\tau = 0$, sodass die zeitliche Richtung der Pulse (das Vorzeichen der spektralen Phase) aufgrund der Symmetrie nicht extrahiert werden kann (**Abbildung 13**).

Generell nicht messbar mit FROG sind auch die CEP und der zeitliche Versatz, das heißt der erste und der zweite Term der TAYLOR-Reihenentwicklung der spektralen Phase. Da die CEP für Pulse mit vielen optischen Zyklen im allgemeinen nicht von Bedeutung ist und auch der zeitliche Versatz auf die Experimente dieser Arbeit keinen Einfluss hat, ist die Charakterisierung völlig

ausreichend. Das Vorzeichen der spektralen Phase kann für nicht zu komplizierte Pulsformen einfach durch das zusätzliche Aufprägen eines bekannten *chirp* und die Beobachtung der Pulsveränderung bestimmt werden.

Weiterhin können mit GRENOUILLE das Strahlprofil und viele weitere Pulsverzerrungen räumlicher und zeitlicher Natur (engl. *spatio-temporal pulse distortions*) bestimmt werden.

2.1.5.3 SPIDER

Eine andere Methode die spektrale Phase zu bestimmen ist SPIDER (engl. *spectral phase interferometry for direct electric field reconstruction* = spektrale-Phasen-Interferometrie zur direkten Rekonstruktion des elektrischen Feldes). [63,64] SPIDER arbeitet im Gegensatz zu FROG ausschließlich in der Frequenzdomäne.

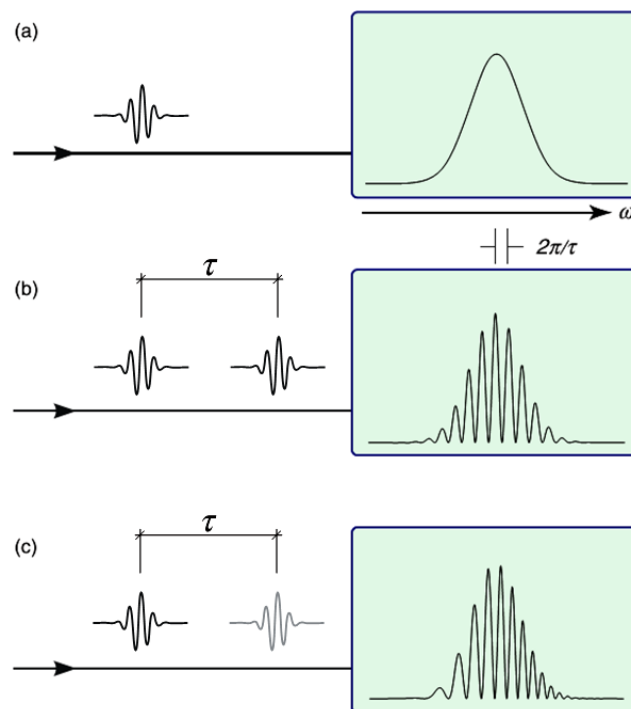


Abbildung 14 Spektrale Interferometrie [adaptiert nach 64]
(a) Einzelpuls, (b) identische Pulse, (c) Pulse mit Frequenzversatz (ω und $\omega+\Omega$)

Das zugrunde liegende Prinzip dieser Methode ist die spektrale Interferometrie. Dabei wird das Spektrum zweier miteinander interferierender Pulse bestimmt. Das Spektrum eines Einzelpulses (a) ist ebenso wie das Spektrum zweier identischer, interferierender Pulse mit dem Abstand τ (b) in **Abbildung 14** dargestellt. Für den Interferenzfall erfährt das Spektrum eine Modulation. Die Abstände dieses Interferenzmusters sind für identische Pulse äquidistant und proportional zur reziproken Verzögerungszeit.

Unterscheiden sich die interferierenden Pulse, zum Beispiel durch einen Frequenzversatz (auch Frequenzscherung, engl. *frequency sheared*) um den Wert Ω oder auch in ihrem *chirp*, verändert sich das Interferenzmuster und die Abstände sind nicht notwendigerweise äquidistant (c). Aus dieser Änderung kann die spektrale Phase extrahiert werden (**Gleichung 2.24**). Zusammen mit dem leicht messbaren Spektrum, erhält man damit „komplette“ Intensitäts- und Phaseninformationen, wobei weder die CEP noch der Zeitversatz berücksichtigt werden.

$$S_{\text{SPIDER}}(\omega) = I(\omega) + I(\omega + \Omega) + \sqrt{I(\omega) \cdot I(\omega + \Omega)} \cdot \cos(\varphi(\omega) - \varphi(\omega + \Omega) + \omega \cdot \tau)$$

Gleichung 2.24 SPIDER-Signal [64]

Wie dieser Frequenzversatz zwischen den Pulsen erhalten wird, ist in **Abbildung 15** dargestellt. Der zu charakterisierende Laserpuls wird durch einen Strahlteiler in zwei Pulsrepliken aufgespalten. Die eine Pulsreplik erhält durch eine *dispersive delay line* (engl. für dispersive Verzögerungsstrecke; DDL) (**Abbildung 15**, unten), bestehend aus zwei Gittern und einem Spiegel, einen starken negativen *chirp* und wird als gestreckter Hilfspuls (engl. *ancillary stretched pulse*; ASP) bezeichnet. Die andere Pulsreplik wird wiederum in zwei neue Repliken (R_1 und R_2) aufgeteilt (**Abbildung 15**, oben), zwischen denen eine Zeitverzögerung erzeugt wird.

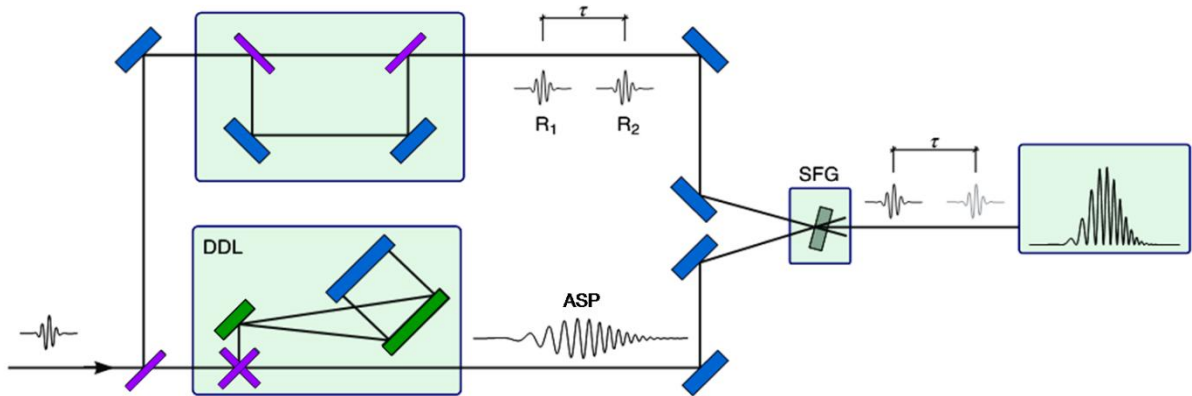


Abbildung 15 klassischer SPIDER-Aufbau [adaptiert nach 64]
Spiegel: blau, Gitter: grün, Strahlteiler: lila

Durch eine Summenfrequenzerzeugung (engl. *sum frequency generation*; SFG) (**Gleichung 2.25**) der zwei neuen Repliken (ω_{R1} oder ω_{R2}) mit jeweils einem anderen, quasi monochromatischen Bereich ($\omega_{\text{ASP},1}$ oder $\omega_{\text{ASP},2}$) des stark gestreckten Pulses aus der DDL erhalten die neuen Pulsrepliken einen etwas unterschiedlichen Frequenzversatz ($\Omega = \omega_{\text{SFG}2} - \omega_{\text{SFG}1}$).

$$\omega_{\text{SFG}} = \omega_R + \omega_{\text{ASP}}$$

Gleichung 2.25 Summenfrequenzerzeugung

Anschließend wird die Modulation des Spektrums der beiden frequenzverschobenen, interferierenden Pulsrepliken gemessen. Nach **Gleichung 2.24** kann die spektrale Phase über einen Inversionsalgorithmus ermittelt werden. Dieser ist nicht-iterativ, eindeutig und enthält

FOURIER-Transformationen sowie Filterung.[64] Die Analyse ist daher schnell durchführbar und besonders für Lasersysteme mit hoher Repetitionsrate von Vorteil, da die Geschwindigkeit hauptsächlich durch die Geschwindigkeit der Datenerfassung beschränkt ist. Ein Nachteil von SPIDER ist, dass es im Gegensatz zu FROG, nur in der Frequenzdomäne und nicht in der Zeitdomäne arbeitet. So können kleinere Fehler bei der Phasenbestimmung gerade bei komplizierten Pulsen durchaus zu relevanten Fehlen in der Zeitdomäne führen.[65]

2.1.5.4 CEP-Charkterisierung

Keine der bisher vorgestellten Methoden zur Pulscharakterisierung ist in der Lage den ersten Term der TAYLOR-Reihenentwicklung, die *carrier-envelope phase*, zu bestimmen. Da diese jedoch bei *few-cycle* Pulsen eine gewichtige Rolle spielt, ist auch deren Bestimmung und Kontrolle von Interesse. Die zur CEP-Bestimmung angewendeten Methoden können in zwei Bereiche eingeteilt werden, solche die nur in der Lage sind, die relative CEP zu bestimmen, also den CEP-Unterschied zwischen zwei einzelnen Pulsen, und solche, die sich zur Bestimmung der absoluten CEP eignen. Zur den relativen Methoden gehört die CEP-Bestimmung mit einem f - $2f$ -Interferometer [66,67,68]. Sie beruht auf einer Selbstreferenzierung und erfordert ein Spektrum, welches mindestens eine Oktave überspannen muss.

Änderungen der CEP $\Delta\varphi_{\text{CEP}}$ werden durch die Dispersion optischer Elemente im Strahlengang hervorgerufen (**Gleichung 2.26**).

$$\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -2 \cdot \pi \cdot L \left. \frac{dn}{d\lambda} \right|_{\omega_0}$$

Gleichung 2.26 CEP-Änderung für lineare Dispersion [66]

Die Veränderung der CEP geht außerdem mit einem Versatz f_0 im Frequenzkamm des Spektrums einher.

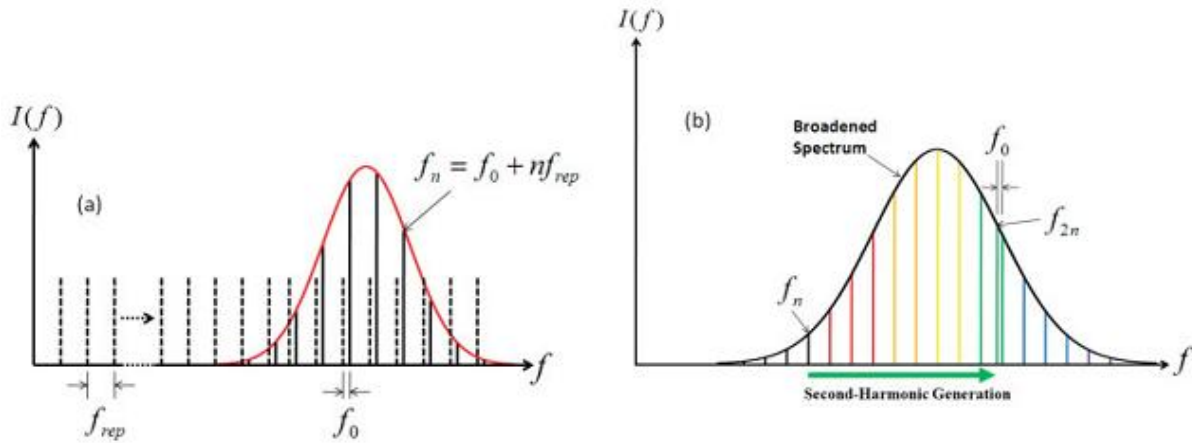


Abbildung 16 links: Frequenzkamm eines Pulses mit Frequenzversatz f_0 , rechts: f - $2f$ -Selbstreferenzierung [66]

Dieser Versatz ist für alle vorhandenen Frequenzen f_n gleich groß (**Gleichung 2.27, Abbildung 16**). Der Abstand zwischen den Frequenzen entspricht der Repetitionsrate f_{rep} .

$$f_n = f_0 + n f_{rep}$$

Gleichung 2.27 Frequenzversatz [66,67]

Da die CEP sich mit jedem Durchgang durch die Laserkavität ändert, unterscheiden sich aufeinanderfolgende Pulse durch eine Verschiebung in der CEP. Die zusätzliche CEP-Verschiebung pro Kavitätsdurchlauf ist in (**Gleichung 2.28**) gegeben.

$$\Delta\varphi_{CEP} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{f_0}{f_{rep}}$$

Gleichung 2.28 [66,67]

Die Repetitionsrate kann einfach, zum Beispiel mit einer schnellen Photodiode, gemessen werden. Die Bestimmung von f_0 ist etwas aufwändiger. Dafür wird der niederfrequente Teil des Pulsspektrums zu f_{2n} frequenzverdoppelt und mit dem höherfrequenten Teil überlagert. f_0 kann dann aus der Schwebung erhalten werden (**Gleichung 2.29, Abbildung 16**).

$$2f_n - f_{2n} = (2f_0 + 2n f_{rep}) - (f_0 + 2n f_{rep}) = f_0$$

Gleichung 2.29 Schwebungsfrequenz

f_0 und somit die CEP können im Lasersystem stabilisiert werden, dies wird vor allem durch die entsprechende Modulation der Pumpleistung durch einen *akustooptischen Modulator* erreicht, was zu einer veränderten Dispersion im Lasermedium führt. Eine solche Stabilisierung eines Lasersystems ist meist komplex und häufig nur für eine begrenzte Zeit aufrecht zu erhalten, was insbesondere Messungen mit langen Datenakquirierungszeiten erschwert. Weiterhin werden zur kontrollierten Änderung der CEP weitere optische Elemente, beispielsweise Quarzkeile, benötigt, welche nicht nur die CEP variieren sondern auch zu spektralen Phasenanteilen höherer Ordnung und somit zu einer Verbreiterung der Pulsdauer führen. Es ist daher zweckmäßig, die CEP nicht nur stabilisieren und gezielt zu variieren, sondern sie für jeden Laserpuls in einer

Einzelschussmessung zu bestimmen. Eine kürzlich vorgestellte Methode dafür ist die stereografische Detektion der Elektronen aus *above threshold ionization* (vgl. **2.2 Laserionisierung**) von beispielsweise Xenon (Stereo-ATI).[69,70,71]

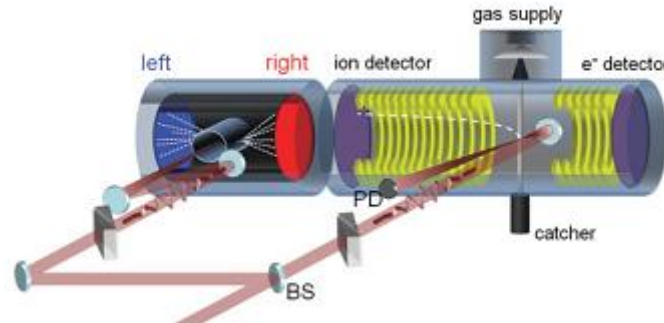


Abbildung 17 Experiment mit CEP-Phasenbestimmung durch Stereo-ATI, links: Stereo-ATI-Detektor mit den MCP rechts und links jeweils in rot und blau [71]

Dabei wird ein Teil der Laserstrahlung abgezweigt und in eine Vakuumreaktionskammer fokussiert (**Abbildung 17**). In der inneren Gaszelle wird Xenon von dem horizontal polarisierten Laserstrahl ionisiert. Die dadurch entstehenden Elektronen können die innere Gaszelle durch zwei schmale Schlitze entweder nach rechts oder nach links verlassen. Anschließend werden sie entweder von dem linken oder dem rechten MCP-Detektor detektiert. Das normierte Verhältnis der detektierten Elektronenanzahl N_{count} beider Detektoren wird auch durch die Asymmetrie A beschrieben (**Gleichung 2.30**).

$$A = \frac{N_{\text{counts}}(\text{links}) - N_{\text{counts}}(\text{rechts})}{N_{\text{counts}}(\text{links}) + N_{\text{counts}}(\text{rechts})}$$

Gleichung 2.30 [71]

Für bestimmte Energiebereiche der Ionen variiert diese Asymmetrie sinus- oder cosinusförmig mit der CEP. Aus dieser Abhängigkeit kann die absolute CEP bestimmt werden. Wird die Stereo-ATI parallel zu einer Messung ausgeführt ist es anschließend möglich die Ergebnisse nach der CEP zu sortieren. [71]

2.1.6 Pulsformung

Aufgrund der zeitlichen Kürze von Femtosekundenpulsen kann eine fs-Pulsformung nicht in der Zeitdomäne, sondern nur in der Frequenzdomäne stattfinden. Da sich eine Veränderung der spektralen Phase sich über die FOURIER-Beziehung (**Gleichung 2.6**) direkt auf die zeitliche Phase auswirkt, ist dieses Vorgehen jedoch völlig ausreichend und zielführend. Im Folgenden werden verschiedene Methoden zur Modulation der spektralen Phase, das heißt zur Erzeugung verschiedenartiger *chirps*, vorgestellt.

2.1.6.1 Einfache Pulsstreckung und Pulskomprimierung

Der vielleicht einfachste *chirp* ist der lineare, welcher durch α (**Gleichung 2.9**) quantifiziert und als positiver linearer *chirp* häufig durch die einfache Durchquerung eines transparenten Materials erzeugt wird (vgl. **2.1.2 Frequenzdomäne und spektrale Phase**, S.18). Dabei wirkt sich ein gegebener linearer *chirp*-Parameter umso stärker auf die Pulsdauer aus, je breiter das Spektrum, beziehungsweise je kürzer der zugehörige FOURIER-limitierte Puls ist. Für einen Puls mit einer FWHM_t von nur einigen Femtosekunden kann selbst die längere Durchquerung von Luft zu einer deutlichen Pulsdauerverbreiterung führen. Aus diesem Grund sowie um gezielt eingeführte lineare *chirps*, beispielsweise bei der CPA (vgl. **2.1.4 Verstärkung**, S.24), zu kompensieren, werden geeignete *chirps* inversen Vorzeichens auf die betroffenen Pulse geprägt.

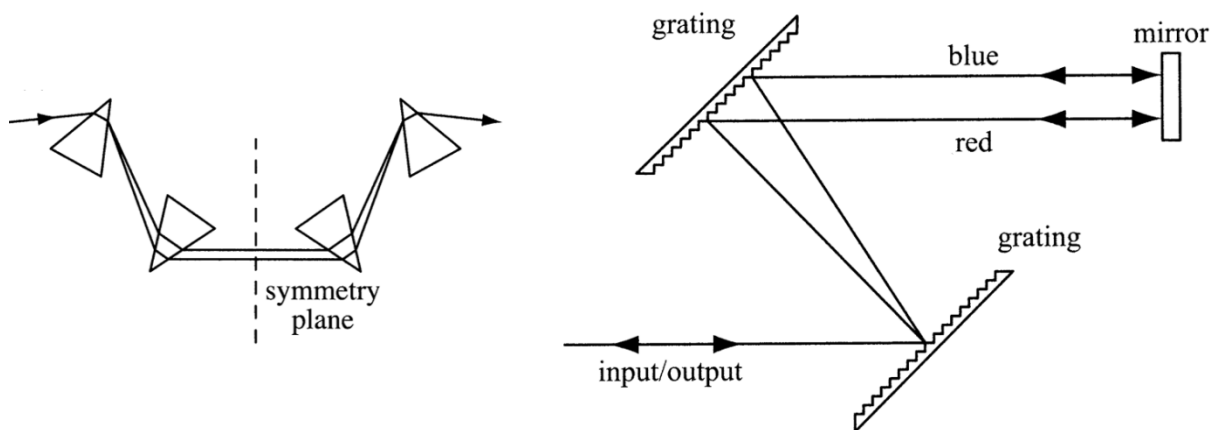


Abbildung 18 Dispersionskontrolle
links: Prisma-Anordnung, rechts: Gitteranordnung eines Pulscompressors
(Vertikale Verkippung des Spiegels für unterschiedliche Ein- und Ausgangsstrahlengänge)
[adaptiert nach 54]

Dies kann zum Beispiel durch das Passieren einer entsprechenden Anordnung von mehreren Prismen geschehen, in der die einzelnen Frequenzen räumlich aufgespalten werden und unterschiedliche Wegstrecken zurücklegen bevor sie wieder überlagert werden. Dieser Effekt

kann auch durch die Verwendung von Gittern erzeugt werden und wird häufig in Pulsstreckern und -kompressoren (engl. *pulse stretcher*, *pulse compressor*) verwendet (**Abbildung 18**).

Eine weitere Möglichkeit definierte *chirps* zu erzeugen oder zu korrigieren sind gechirpte Spiegel (engl. *chirped mirrors*; **Abbildung 19**). Ein einfach gechirpter Spiegel (engl. *simple chirped mirror*) ist prinzipiell ein BRAGG-Spiegel und besteht aus vielen dielektrischen Doppelschichten. Jede Doppelschicht besteht dabei aus einem Material mit hohem Brechungsindex und einem mit niedrigem Brechungsindex. An den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten wird das Licht jeweils teilweise reflektiert. Um eine optimale Reflektivität zu erreichen sollte die Materialdicke eine Länge von ungefähr einem Viertel der Wellenlänge betragen, da unter dieser Bedingung die reflektierte Strahlung konstruktiv interferiert. Dieser hoch reflektierte Bereich wird als Stopband bezeichnet, die entsprechenden Wellenlängen dringt nicht weiter in das Material ein.

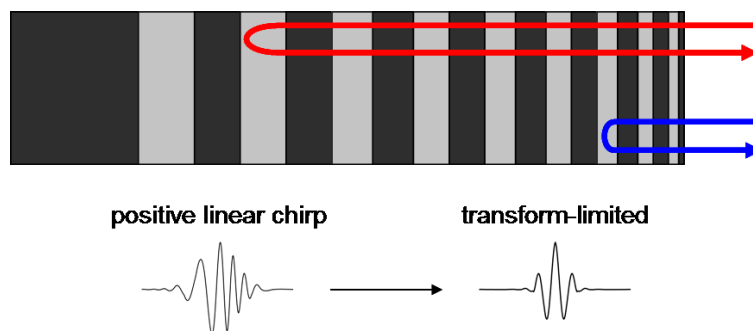


Abbildung 19 linear gechirpter Spiegel [adaptiert nach 50]

Bei gechirpten Spiegeln kann die Schichtdicke beispielsweise kontinuierlich variiert werden. Das führt dazu, dass Licht, im Falle von negativ linear gechirpten Spiegeln, mit abnehmender Frequenz tiefer eindringen kann ehe es reflektiert wird. Die unterschiedlichen Weglängen legen somit unterschiedliche Weglängen zurück, was zu einer bestimmten zeitlichen Abhängigkeit der Wellenlänge, in diesem Fall einem negativen linearen *chirp*, führt. Wird ein Laserpuls mit einem bereits positiven *chirp* an diesem Spiegel reflektiert wird der positive *chirp* in dem Maße verringert in dem der negative *chirp* aufgeprägt wird. Bei passendem *chirp* führt das zu einem FOURIER-limitierten Puls. Je nach Anordnung der Schichten können verschiedene *chirps* hervorgerufen werden.

Während die zuvor angesprochenen Prismen- oder Gitteranordnungen aufwendig zu justieren sind, aber je nach Justage verschiedene lineare *chirps* zulassen, sind gechirpte Spiegel einfach einzusetzen. In der Regel muss nur der zugelassene Einfallswinkel der Strahlung beachtet werden. Sie führen jedoch jeweils nur zu einem spezifischen *chirp* und eignen sich daher gut um einen dauerhaften *chirp* zu erzeugen oder zu komprimieren, jedoch nicht für die Erzeugung häufig variierender *chirps*.

2.1.6.2 4f-Pulsformer

Komplexe Pulsformen oder die schnelle Variation verschiedener *chirps* erfordern andere als die bisher gezeigten Methoden.

Eine weit verbreitete Variante zur Beeinflussung der spektralen Phase ist ein Pulsformer auf Basis einer FOURIER-Transformation. Bereits aus der ps-Laserformung [72 zitiert nach 73] bekannt ist ein als *zero dispersion pulse compressor* (engl. für dispersionsloser Pulskompressor) bezeichneter Aufbau, der eine Maske zur Pulsformung beinhaltet und für Femtosekundenpulse adaptiert wurde.[74,75] Dabei wird der Laserstrahl von einem Gitter spektral aufgespalten, das sich in der Brennweite f einer Linse befindet. Die Linse fokussiert die Strahlung und bildet die einzelnen Wellenlängen separiert in ihrer Fokalebene (FOURIER-Ebene) ab. An dieser Stelle kann eine Maske eingebracht werden, welche die einzelnen, räumlich separierten Wellenlängen unabhängig voneinander beeinflusst. Anschließend werden die Wellenlängen von einer zweiten Linse auf ein Gitter fokussiert, durch das die Wellenlängen wieder räumlich überlagert werden. Die Maske und das zweite Gitter stehen ebenfalls jeweils in Brennweite von der zweiten Linse entfernt. Aufgrund dieser Anordnung wird der Aufbau auch 4f-Pulsformer genannt.

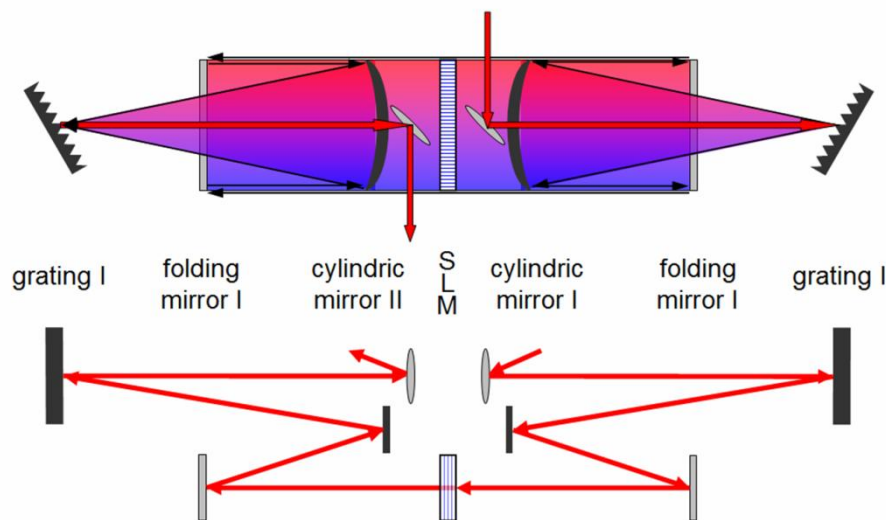


Abbildung 20 gefalteter 4f-Pulsformer, Draufsicht (oben), Seitenansicht (unten)
[adaptiert nach 31]

Für die meisten *chirp*-Variationen dieser Arbeit wurde die gefaltete Variante des 4f-Pulsformers verwendet (**Abbildung 20**). Anstatt der Linsen werden, nach der spektralen Aufspaltung durch das Gitter, zylindrischen Spiegel verwendet, die den Vorteil haben, dass die Laserstrahlung weniger Material passiert und der Anteil an dadurch verursachtem, unerwünschtem linearem *chirp* verringert wird. Außerdem wird der Aufbau an dieser Stelle gefaltet, der Strahlengang in seiner Höhe versetzt und der Platzbedarf des Aufbaus komprimiert. Eine weitere Faltung erfolgt durch einen Faltspiegel, bevor die Strahlung die FOURIER-Ebene erreicht. Dort befindet sich als SLM

(engl. *spatial light modulator* = räumlicher Lichtmodulator) eine Flüssigkristallmaske (LC-Maske), die aus vielen nebeneinander angeordneten Flüssigkristallzellen (Pixeln) besteht.

Bedingt durch die spektrale Aufspaltung tritt im Idealfall durch jeden der Pixel nur eine Wellenlänge, beziehungsweise ein sehr schmales Wellenlängenintervall. Der SLM kann prinzipiell sowohl zur Phasen- als auch zur Amplitudenmodulation genutzt werden. Für diese Arbeit ist jedoch nur die Phasenmodulation verwendet worden.

In jeder Flüssigkristallzelle des SLM sind die Flüssigkristallmoleküle im spannungsfreien Zustand senkrecht zur Strahlachse (z-Achse) angeordnet. Aufgrund der Anisotropie der Flüssigkristallmoleküle ist das Material doppelbrechend. Die optische Achse des Flüssigkristalls ist in **Abbildung 21** in blau dargestellt.

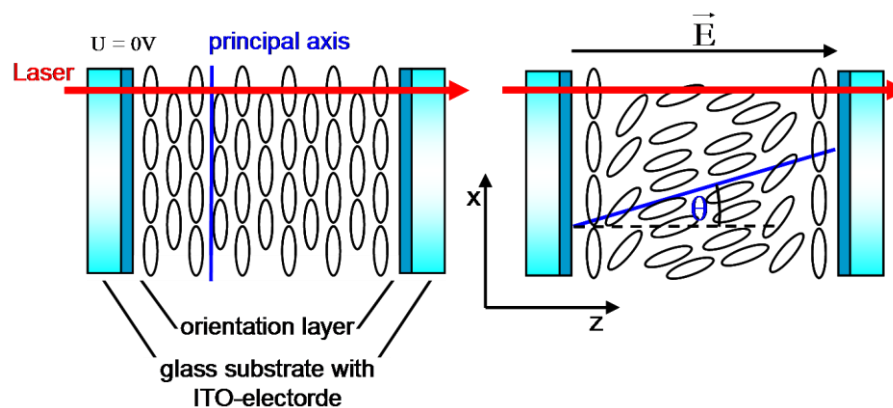


Abbildung 21 Orientierung der Flüssigkristallmoleküle ohne (links) und mit (rechts) angelegter Spannung [adaptiert nach 76]

Das Laserlicht, welches in x-Richtung linear polarisiert ist, stellt einen außerordentlichen Strahl dar. Für diesen ändert sich der effektive Brechungsindex n und damit die Lichtgeschwindigkeit im Medium in Abhängigkeit des Winkels θ zwischen optischer Achse und Ausbreitungsrichtung (**Gleichung 2.31**). Durch das Anlegen einer Spannung U bildet sich ein elektrisches Feld entlang der z-Achse aus und die Moleküle orientieren sich bei höheren Feldern zunehmend parallel zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls, sodass der Winkel θ zwischen der optischen und der z-Achse kleiner wird. Liegt die optische Achse parallel zur Strahlrichtung, ist das in x-Richtung polarisierte Licht der ordentliche Strahl.

$$\frac{1}{n(\omega, U)^2} = \frac{\cos^2 \theta(U)}{n_o^2(\omega)} \cdot \frac{\sin^2 \theta(U)}{n_e^2(\omega)}$$

U : Spannung, θ : Winkel zur optischen Achse, n_o : ordentlicher Strahl, n_e : außerordentlicher Strahl

Gleichung 2.31 Winkel-/Spannungsabhängigkeit des Brechungsindex [76]

Aus dem spannungsabhängigen, effektiven Brechungsindex resultiert eine spannungsabhängige Phasenverzögerung. Für einen ordentlichen Strahl ist die Phasenverzögerung spannungsunabhängig und nur gegeben durch die Dicke der Zelle d_{LC} sowie der begrenzenden Glaswände d_{Glas} (mit Brechungsindex n_{Glas}) (**Gleichung 2.32**).

$$\varphi_o = \frac{\omega}{c} \cdot \left[n_o(\omega) \cdot d_{LC} + 2 \cdot n_{Glas}(\omega) \cdot g_{Glas} \right]$$

Gleichung 2.32 Phasenverzögerung des ordentlichen Strahls [76]

Der außerordentliche Strahl erhält eine zusätzliche spannungsabhängige Phasenverzögerung, abhängig von der optischen Anisotropie Δn .

$$\varphi_e = \frac{\omega}{c} \cdot \Delta n(U, \omega) \cdot d_{LC} + \varphi_o$$

$$\text{mit } \Delta n(U, \omega) = n(U, \omega) - n_o(\omega)$$

Gleichung 2.33 Phasenverzögerung des außerordentlichen Strahls [76]

Jeder Pixel der LCM kann unabhängig mit einer Spannung angesteuert werden, sodass jedes Wellenlängenintervall eine gewünschte Phasenverzögerung erhalten kann. Auf diese Weise ist es möglich den Laserpulsen ohne Änderung des optischen Aufbaus, beziehungsweise ohne das Austauschen statischer Masken, schnell und unkompliziert verschiedenste spektrale Phasen aufzuprägen.

Nach dem Durchtritt durch den SLM wird die Laserstrahlung über einen weiteren Faltspiegel auf einen zweiten Hohlspiegel reflektiert, welcher die Strahlung auf das Ausgangsgitter fokussiert. Dieses überlagert alle Wellenlängenkomponenten räumlich, sodass der Eingangspuls und der Ausgangspuls identisch sind, sollte keine Phasenveränderung mit dem SLM vorgenommen worden sein.

Die Pulsformung basierend auf einer LC-SLM ist einsetzbar für Lasersysteme mit hoher Pulsrepetitionsrate. Die Intensitätsverluste des SLM sind gering, jedoch ist die des Gesamtaufbaus durch den Einsatz zweier Gitter relativ hoch. Die Rate mit der der einzuführende *chirp* erneuert werden kann liegt bei ca. 10 Hz.[50]

2.1.6.3 Akustooptischer, programmierbarer dispersiver Filter

Eine weitere Methode zur Erzeugung definierter *chirps* ist die Verwendung eines akustooptischen, programmierbaren dispersiven Filters (engl. *acousto-optic programmable dispersive filter*, AOPDF).[54,77,78] Dieser besteht aus einem doppelbrechenden Kristall, wobei für sichtbares Licht meist ein Kristall (einachsig) aus Tellurdioxid (TeO_2) verwendet wird, und einem Radiofrequenzgenerator (RF-Generator). Mit dem RF-Generator werden akustische Wellenmuster erzeugt, die durch den Kristall propagieren und kollinear zum einfallenden Laserlicht sind. Da sich die akustischen Wellen (mit der Kreisfrequenz Ω_{RF} und der Geschwindigkeit v_{RF}) im Gegensatz zu den optischen Wellen des Laserpulses nur sehr langsam

ausbreiten, können sie für die Zeit, in der der fs-Laserpuls den Kristall durchquert, als stationär angenommen werden. Sie erzeugen somit ein stationäres dielektrisches Gitter im Kristall.[78]

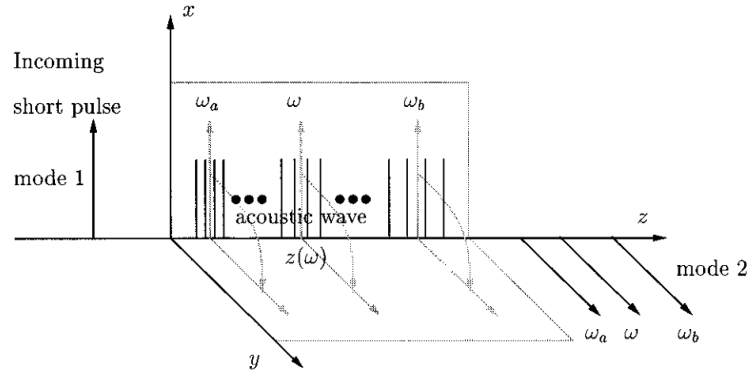


Abbildung 22 AOPDF [78]

Tritt nun eine optische Welle (mit der Kreisfrequenz $\omega_{\text{mode } 1}$) mit einer zur optischen Achse senkrechten Polarisation (ordentlicher Strahl, mode 1 in **Abbildung 22**) durch den Kristall kann sie unter den Bedingungen der Phasenanpassung (**Gleichung 2.34**, **Gleichung 2.35**) durch die akustische Welle mit einer zweiten optischen Welle (mit der Kreisfrequenz $\omega_{\text{mode } 2}$) mit orthogonaler Polarisation zur ersten Welle (außerordentlicher Strahl, mode 2) gekoppelt werden. Das heißt, dass ein Teil der Intensität von mode 1 auf mode 2 übertragen wird. Bei der Kopplung bleibt die Energie in Form von **Gleichung 2.34** erhalten.

$$\omega_{\text{mode } 2} = \omega_{\text{mode } 1} + \Omega_{\text{RF}}$$

Gleichung 2.34 [54]

$$\frac{\omega_{\text{mode } 2} \cdot n_{e, \text{mode } 2}}{c} = \frac{\omega_{\text{mode } 1} \cdot n_{o, \text{mode } 1}}{c} + \frac{\Omega_{\text{RF}}}{v}$$

Gleichung 2.35 [54]

Da die Geschwindigkeit des akustischen Signals im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit sehr klein ist, wird **Gleichung 2.36** sowie $\omega_{\text{mode } 1} \approx \omega_{\text{mode } 2}$ erhalten. Phasenanpassungsbedingungen können somit durch die Variation der akustischen Frequenz für unterschiedliche optische Frequenzen ausgewählt werden.

$$\omega_{\text{mode } 1} \approx \frac{\Omega_{\text{RF}}}{\left(n_{e, \text{mode } 2} - n_{o, \text{mode } 1}\right) \frac{v}{c}}$$

Gleichung 2.36 [54]

Wird zum Beispiel ein optischer Puls mit dem Frequenzintervall $[\omega_a, \omega_b]$ durch den AOPDF geleitet und als akustisches Signal eins mit linearem *chirp* verwendet, so legen die optischen Frequenzen, wie in **Abbildung 22** gezeigt, unterschiedliche Wegstrecken zurück bevor sie mit mode 2 gekoppelt werden. Für unterschiedliche Geschwindigkeiten der beiden moden resultieren demnach von der jeweiligen Frequenz abhängige zeitliche Verzögerungen für die optischen

Wellen. Das elektrische Feld des auf diese Weise gechirpten Pulses (mode 2) in der Frequenzdomäne $E_2(\omega)$ ist über **Gleichung 2.37** gegeben.

$$E_2(\omega) = E_1(\omega) \cdot S_{\text{RF}} \left(\omega \cdot \left(n_{\text{e, mode 2}} - n_{\text{e, mode 1}} \right) \cdot \frac{v}{c} \right)$$

Gleichung 2.37 [54]

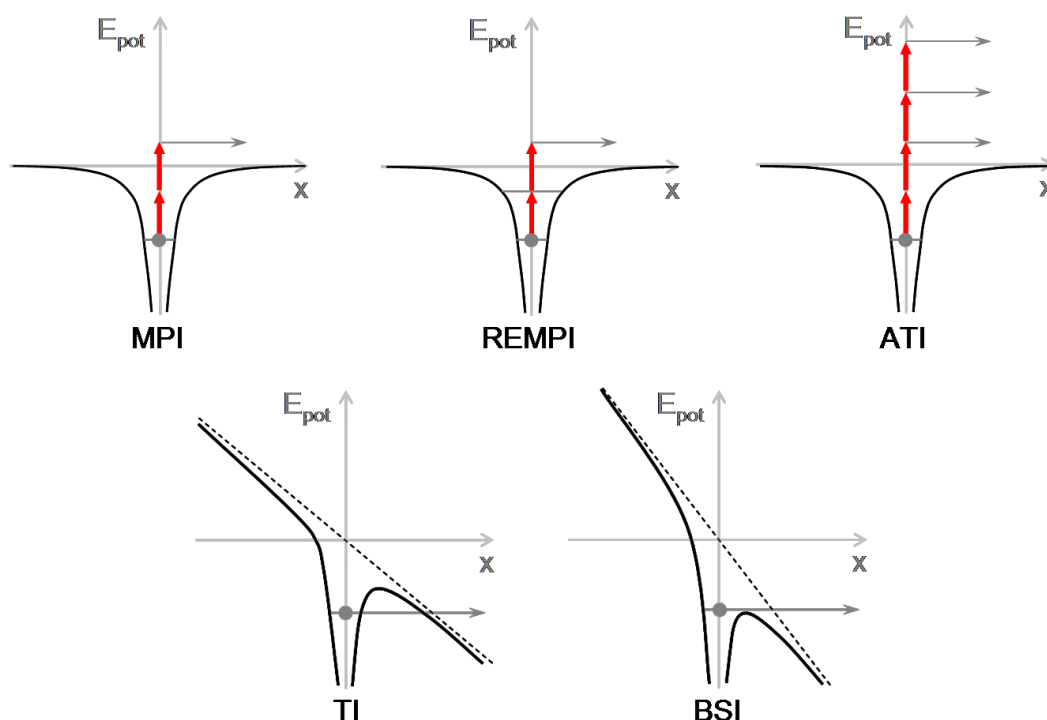
Da der gechirpte Puls eine andere Polarisierung hat als der Ausgangspuls, kann dieser durch einen Polarisationsfilter unterdrückt und der gechirpte Puls somit rein erhalten werden.

Der AOPDF kann ebenfalls in Kombination mit einer Pulscharakterisierungsmethode dazu verwendet werden Bandbreitenverengungen in einem Verstärker zu kompensieren [54] und werden daher häufig in das Verstärkersystem integriert (vgl. **Abbildung 38**). Außerdem hat er den Vorteil, dass auch andere, während des Prozesses der Verstärkung induzierte *chirps* komprimiert werden können. AOPDF können nur sinnvoll für die Formung von sehr kurzen Pulsen mit nicht zu hohen Repetitionsraten eingesetzt werden, da sich andernfalls die Ausbreitungsgeschwindigkeit der akustischen Welle bemerkbar macht und die Pulse eine dynamische oder von Puls zu Puls wechselnde akustische Modulation erfahren. Ihre besondere Stärke liegt darin, dass die aufzuprägenden *chirps* mit einer Frequenz von ca. 100 kHz geändert werden können und es somit möglich ist prinzipiell jedem Laserpuls einen individuellen *chirp* aufzuprägen. Diese positive Eigenschaft des AOPDF geht jedoch mit einem relativ hohen Transmissionsverlust einher.[50]

2.2 Laserionisierung

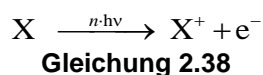
Die Kenntnis der vielfältigen, möglichen Ionisationsprozesse in intensiven fs-Laserfeldern ist für das Verständnis der ablaufenden Reaktionen von großer Wichtigkeit. Daher wird im folgenden Abschnitt auf die unterschiedlichen Ionisationsprozesse im Allgemeinen und auf die Mechanismen der H_3^+ -Bildung aus Ethan sowie auf die Ionisation und Dissoziation von DCl im Besonderen eingegangen.

Abgesehen von der gewöhnlichen Einphotonenionisation sind intensive fs-Laser, aufgrund ihrer hohen Photonendichte beziehungsweise ihrer hohen Feldstärke, in der Lage weitere Ionisationsprozesse auszulösen. Dabei werden abhängig von der Feldstärke des Lasers im Wesentlichen zwei unterschiedliche Regime, die Multiphotonenionisation und die Feldionisation, voneinander unterschieden. Im Bereich von $10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ bis $10^{15} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$ sind Ionisationsprozesse zu erwarten [54], die unter dem Begriff Multiphotonenionisation (MPI) zusammengefasst werden (**Abbildung 23**, obere Reihe).



**Abbildung 23 Ionisationsmechanismen; obere Reihe: verschiedene MPI;
untere Reihe: unterschiedliche Feldionisationen**

Damit diese Art der Ionisierung möglich ist, muss die Photonendichte hoch genug sein, um eine angemessene Wahrscheinlichkeit zu erreichen, dass sich mehrere Photonen zur selben Zeit im Einfangsquerschnitt des Moleküls befinden. Die Energie, um ein Elektron der Verbindung X über das Ionisationspotenzial IP zu heben, wird bei einer Multiphotonenionisation nicht nur von einem Photon, sondern von n gleichzeitig eintreffenden Photonen mit entsprechend längerer Wellenlänge aufgebracht (**Gleichung 2.38**).



Überschreitet die von den Photonen bereitgestellte Energie das Ionisationspotenzial, so erhält das freiwerdende Elektron der Impulserhaltung entsprechend den größten Teil der Überschussenergie $E_{\text{ÜS}}$ (**Gleichung 2.39**).

$$E_{\text{ÜS}} = n \cdot h\nu - E_{\text{IP}}$$

Gleichung 2.39

Erfolgt die MPI über einen resonanten Zwischenzustand, meist einen resonanten RYDBERG-Zustand, wird dieser Spezialfall als resonanzverstärkte Multiphotonenionisation bezeichnet (*engl. resonance enhanced multiphoton ionization*; REMPI).[79] Es ist dabei möglich sowohl den RYDBERG-Zustand als auch das IP mit unterschiedlich vielen $(n+m)$ Photonen zu erreichen, wobei außerdem Photonen unterschiedlicher Wellenlänge für die verschiedenen Anregungen eingesetzt werden können.

Als ein weiterer Spezialfall der MPI kann die *above-threshold ionization* (engl. für Ionisation oberhalb der Ionisationsschwelle; ATI) betrachtet werden, bei der das Bindungselektron weitere m Photonen absorbiert, die zum Erreichen der Ionisationsschwelle nicht benötigt werden.[7,80] Dies führt zum Auftreten von Elektronen mit verschiedenen Energien E_{ATI}^m , die jeweils den Energieabstand $h\nu$ haben (**Gleichung 2.40**).

$$E_{\text{ATI}}^m = n \cdot h\nu + m \cdot h\nu - E_{\text{ip}} - U_{\text{p}}$$

U_{p} : ponderomotives Potenzial

Gleichung 2.40 ATI-Elektronen für *many-cycle* Pulse [81]

Ein Beispiel für ATI-Peaks ist in **Abbildung 24** gegeben. Es handelt sich dabei um ortsaufgelöste Elektronen, die aus der Reaktion $\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}^+ + e^-$ stammen. Es ist gut zu sehen, dass diese Elektronen bevorzugt entlang der Laserpolarisation gebildet werden und die einzelnen Peaks mit einem konstanten Energieabstand entsteht. Die Energie ist dabei proportional zu r^2 . Ist der Energieabstand zwischen den einzelnen Peaks bekannt, können die ATI-Peaks zur Energiekalibration eines ortsaufauflösenden Detektors verwendet werden.

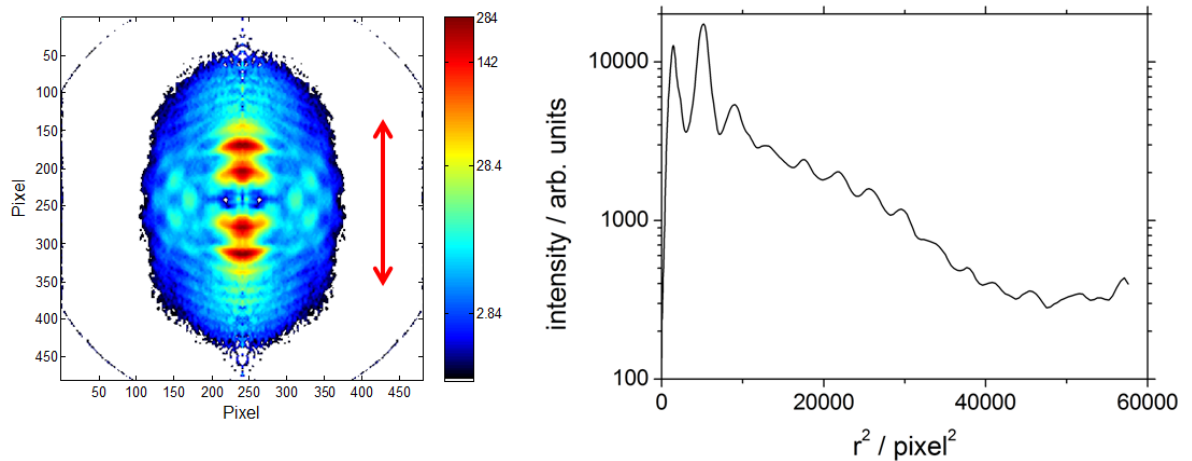


Abbildung 24 links: Velocity map image von Xenon-ATI-Peaks für einen 5 fs-Puls, rechts: vom Zentrum des Bildes ausgehende Intensitätsverteilung entlang der Polarisation des Laserpulses (roter Pfeil)

Die höchste Energie $E_{\text{ATI}}^{\text{max}}$ bevor ein Plateau erreicht wird, wird als *cut-off* (engl. für Ausschaltung, Trennung) bezeichnet. E_{ATI}^m ist abhängig vom ponderomotiven Potenzial (**Gleichung 2.41**), dass als die kinetische „Zitter“-Energie des Elektrons im elektrischen Feld gemittelt über einen Zyklus T verstanden werden kann. Häufig wird das ponderomotive Potenzial benutzt um die Laserintensität zu charakterisieren ($U_{\text{p}} [\text{eV}] = 0.09337 \cdot I [\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}] \cdot \lambda^2 [\text{m}]$).

$$U_p = \frac{e^2}{2 \cdot m_e} \left\langle \mathbf{A}(t)^2 \right\rangle_T$$

$\mathbf{A}(t)$: Vektorpotenzial mit $\langle \mathbf{A}(t) \rangle_T = 0$,

e : Elektronenladung, m_e : Elektronenmasse

Gleichung 2.41 Ponderomotives Potenzial für linear polarisiertes Laserfeld [80]

Das ponderomotive Potenzial muss dem Elektron durch die Absorption zusätzlich zum IP zugeführt werden, um eine Ionisation zu ermöglichen. Dies führt zu einem effektiven Ionisationspotenzial ($IP^* = IP + U_p$).

Allgemein wird die ATI häufig mit dem *simple-man model* (engl. für Model des einfachen Mannes) für Atome veranschaulicht.[80,82] Dieses enthält drei Stufen. Als Erstes wird das Atom vom Laserfeld ionisiert. Anschließend wird das dadurch zum Zeitpunkt t_0 freiwerdende Elektron im linear polarisierten Laserfeld vom Atom wegbeschleunigt, wodurch es weitere Energie aufnimmt. Die Energie eines freien Elektrons im Laserfeld setzt sich, unter Vernachlässigung des atomaren Potenzials, zusammen aus der Energie für eine konstante Drift sowie dem ponderomotiven Potenzial (**Gleichung 2.43**).

$$E_e = \frac{m_e}{2} \cdot \left\langle v(t)^2 \right\rangle_T = \frac{p^2}{2 \cdot m_e} + \frac{e^2 \cdot \left\langle \mathbf{A}(t)^2 \right\rangle_T}{2 \cdot m_e} = E_{\text{Drift}} + U_p$$

mit $m_e \cdot v(t) = e \cdot \mathbf{A}(t_0) - e \cdot \mathbf{A}(t) = p - e \cdot \mathbf{A}(t)$

Gleichung 2.42 [80]

Wenn in der zweiten Stufe das Laserfeld sein Vorzeichen ändert, kann das Elektron umdrehen und sich wieder auf das Ion zu bewegen. Die aufgenommene Energie zur Zeit der Rückkehr zum Ion (**Gleichung 2.43**) ist abhängig davon, zu welchem Zeitpunkt bezogen auf das Laserfeld das Elektron das Atom verlässt.

$$E_{\text{return}} = \frac{e^2}{2 \cdot m} \cdot \left[\mathbf{A}(t_1) - \mathbf{A}(t_0) \right]^2 \leq 3.17 \cdot U_p$$

Gleichung 2.43 [80]

In der Folge kann es in der dritten Stufe zu unterschiedlichen Szenarien kommen. So kann das Elektron zum Beispiel wieder mit dem Ion rekombinieren, wobei die gesamte Bindungsenergie und die zusätzlich durch das Laserfeld aufgenommene Energie des Elektrons in einem Photon mit einer hohen Harmonischen der Laserstrahlung entsteht (engl. *high-harmonic generation*; HHG). Es ist auch möglich, dass das Elektron elastisch (ATI) oder nicht elastisch am Ion gestreut wird. Durch die elastische Streuung nimmt es weitere Energie auf wobei es bis zu $10.007 U_p$ [83] erlangen kann (**Gleichung 2.44**), was der klassischen *cut-off*-Energie entspricht.

$$E_{\text{backscatter}} = \frac{e^2}{2 \cdot m} \cdot [2 \cdot A(t_1) - A(t_0)]^2 \leq 10.007 \cdot U_p$$

Gleichung 2.44 [80]

Die vom Ionisationspotential abhängige, quantenmechanische Korrektur der *cut-off*-Energie ist in (**Gleichung 2.45**) gegeben.

$$E_{\text{cut-off}} = 10.007 \cdot U_p + 0.538 \cdot I_p$$

Gleichung 2.45 [84]

Bei der nicht elastischen Streuung kann es Energie auf ein zweites Elektron übertragen und somit zur Doppelionisation führt.

An der mechanistischen Beschreibung der ATI wird auch deutlich, dass die ausschließliche Zuordnung zur Multiphotonenionisation nicht gerechtfertigt ist. Das Freiwerden des Elektron wird häufig über Tunnelionisation (TI) beschrieben und das Laserfeld spielt eine erhebliche Rolle in der weiteren Entwicklung des Prozesses. In [85] wird ATI als eigenes Ionisationsregime aufgeführt.

Ist die Feldstärke des Laserfeldes hoch genug um das Ionisationspotenzial zu stören, das heißt zu deformieren, so kann dies zu Tunnelionisation oder *barrier-suppression ionization* (engl. für Ionisation durch Herabsetzung der Ionisationsschwelle; BSI) führen (**Abbildung 23**, unten). Die Deformation des Potenzials versetzt das Elektron in die Lage durch die nun endliche Potenzialbarriere hindurch zu tunneln. Ist die Deformation groß genug, so wird das IP unter das Potenzial des Elektrons verschoben und dieses kann sich ohne einen Tunnelprozess oder zusätzliche Energieaufnahme aus der Bindung fortbewegen. Dies wird als BSI beziehungsweise *over-the-barrier ionization* bezeichnet.[85]

Um zu entscheiden nach welchem der beiden vorgestellten Ionisationsmöglichkeiten, Multiphotonen- oder Tunnelionisation, ein Experiment abläuft, hat sich das Model von KELDYSH etabliert.[86 zitiert nach 87] Indikator dafür, welcher Prozess vorrangig abläuft, ist der KELDYSH-Parameter γ (**Gleichung 2.46**). Dieser ist das Verhältnis der Frequenz des Laserlichts ω_{laser} zur Tunnelfrequenz der Elektronen ω_{tunnel} .

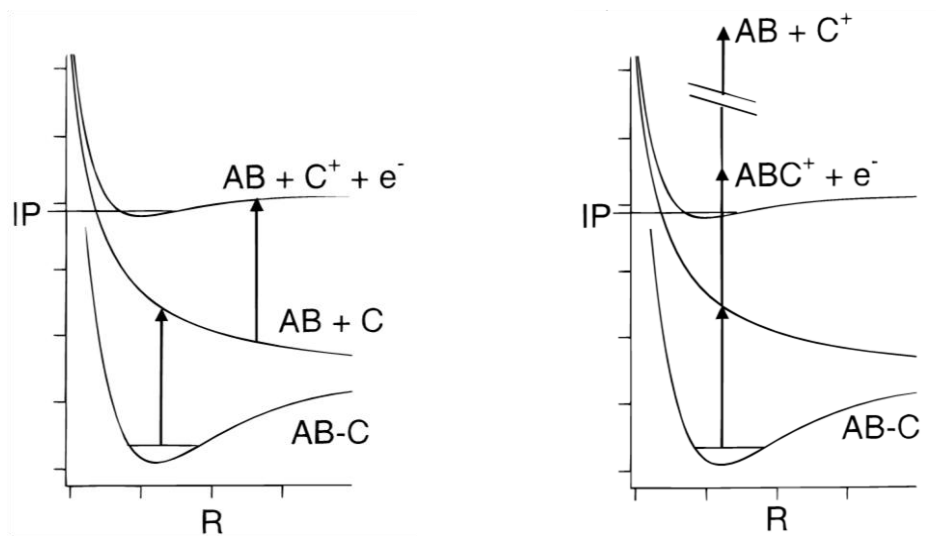
$$\gamma = \frac{\omega_{\text{laser}}}{\omega_{\text{tunnel}}} = \sqrt{\frac{IP}{2 \cdot U_p}}$$

Gleichung 2.46 KELDYSH-Parameter

Dabei ist die Tunnelfrequenz die inverse Zeit t_{tunnel} die das Elektron zum Durchqueren einer Potenzialbarriere der Länge L_B benötigt. Die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen wird über die kinetische Energie des Elektrons, die dem Ionisationspotenzial entspricht, erhalten.

Für $\gamma \gg 1$ entspricht der ablaufende Prozess der Tunnelionisation, während für $\gamma \ll 1$ Multiphotonenionisation abläuft.

Durch die hohe Energie, mit der die Moleküle durch die Laserpulse angeregt beziehungsweise ionisiert werden, kann zudem die Dissoziation des Moleküls in mehrere Fragmente erfolgen. Es existieren dabei zwei wichtige Modelle, die Einblick in den Zusammenhang zwischen Ionisation und Dissoziation gewähren. Zum einen kann eine Absorption die Dissoziation des Moleküls auslösen indem es in einen repulsiven Zustand angeregt wird. Die Dissoziation resultiert in neutralen Fragmenten, die anschließend ionisiert werden können. Dies wird als ADI (engl. *absorption-dissociation-ionization*) oder als *ladder-switching mechanism* (engl. für Leiter-wechselnder Mechanismus) bezeichnet (**Abbildung 25, links**).[6]



**Abbildung 25 links: ADI (ladder-switching mechanism),
rechts: AID (ladder-climbing mechanism) [6]**

Da die Dissoziation im Bereich von Subpico- bis Picosekunden stattfindet, erfolgt die Ionisation bei hinreichend langen Laserpulsen, bei denen die Intensität zu diesem Zeitpunkt noch hoch genug. Dem gegenüber steht der *ladder-climbing mechanism* (engl. für Leiter-kletternder Mechanismus) auch AID (für *absorption-ionization-dissociation*), bei dem das Molekül zuerst ionisiert wird und anschließend dissoziiert (**Abbildung 25, rechts**). [6] Beide Mechanismen konkurrieren miteinander, jedoch ist der AID-Mechanismus im Falle von Femtosekundenpulsen bevorzugt [88], da die Molekülfragmente innerhalb weniger Femtosekunden nicht genügend Zeit haben sich voneinander zu entfernen, zu dissoziieren und die Laserintensität nach dem Zeitraum der Dissoziation zu gering ist um noch zur Ionisation zu führen.

2.3 Flugzeitmassenspektrometer

Für einen Großteil der Experimente dieser Arbeit wurden die durch Laserionisation erzeugten, Mutter- und Fragmentionen mit einem Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time-of-flight mass spectrometer*; TOF-MS) nach Wiley und McLaren [89] massenselektiv detektiert. Ein solches Massenspektrometer besteht, wie in **Abbildung 26** gezeigt, aus drei elektrostatischen Linsen (L_1 , L_2 und L_3), einer feldfreien Driftstrecke der Länge d_D und einem Detektor. Der Detektor kann aus zwei Mikrokanalplatten (engl. *multi-channel plates*; MCP), die in Chevronanordnung eingesetzt werden, bestehen. Beim Auftreffen der Ionen in die einzelnen Kanäle der MCP entstehen Elektronenkaskaden, die von einem beispielsweise konischen Kollektor [90] eingesammelt werden. Der dabei entstehende Spannungsabfall wird gemessen und gibt Aufschluss über die Menge der Ionen.

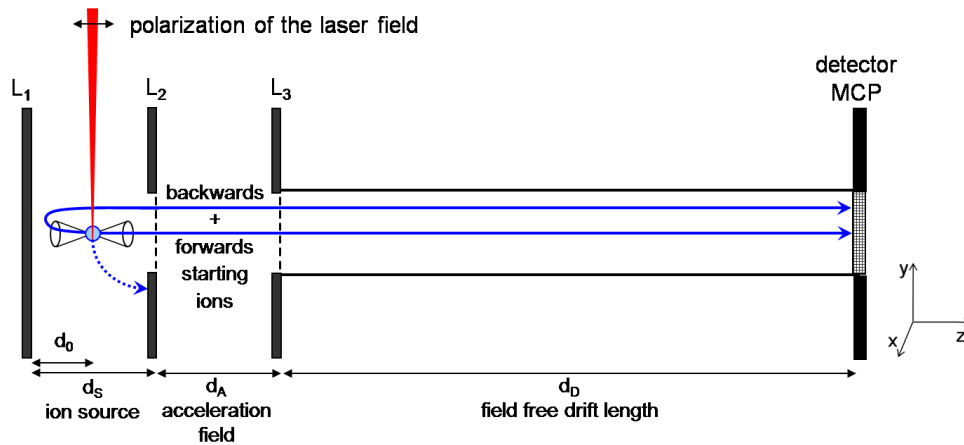


Abbildung 26 Anordnung der elektrischen Linsen im TOF-MS
Laserstrahl (rot), Ionenquelle (hellblau), mögliche Flugbahn eines Vorläufer- und eines Rückläuferions (blau), mögliche Flugbahn eines diskriminierten Ions (blau gepunktet)

Die zu detektierenden Ionen entstehen, zum Beispiel durch Ionisation einer Probe durch einen gepulsten Laser, in der Ionenquelle (engl. *ion source*, mit dem elektrischen Feld F_S) zwischen L_1 und L_2 . Sie werden durch die Differenz der elektrischen Potenziale, die an den Linsen L_1 , L_2 und L_3 anliegt, in Richtung des Detektors beschleunigt. Die Energie E_{Ion} der Ionen setzt sich aus der kinetischen Initialenergie E_0 , mit der die Ionen entstehen, und aus den Energien, die sie in der Ionenquelle (mit dem elektrischen Feldstärke \vec{E}_S) und im Beschleunigungsfeld (engl. *acceleration field*, mit dem elektrischen Feldstärke \vec{E}_A) des TOF-MS aufnehmen, zusammen (**Gleichung 2.47**).

$$E_{\text{Ion}} = E_0 + q \cdot d_0 \cdot \vec{E}_S + q \cdot d_A \cdot \vec{E}_A$$

Gleichung 2.47 [89]

Die Energieaufnahme in Ionenquelle und Beschleunigungsfeld ist unabhängig von der Masse und nur abhängig der elektrischen Feldstärke (mit $\vec{E} = \Delta U/d$) und der Ladung q und somit für alle Ionen eines Ladungszustandes gleich (**Gleichung 2.48**).

$$E = q \cdot d \cdot \vec{E} = z \cdot e \cdot \Delta U$$

z : Ladungszahl, e : elektrische Ladung

Gleichung 2.48

Da Ionen mit unterschiedlichen Masse-zu-Ladungsverhältnissen (M/z) im elektrischen Feld nach **Gleichung 2.49** jedoch unterschiedliche Geschwindigkeiten v erhalten, ist die Flugzeit, die sie benötigen um zum Detektor zu gelangen, von M/z abhängig.

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

Gleichung 2.49

Mit Kenntnis der zugeführten Energie und der elektrischen Felder lassen sich die Flugzeiten in den einzelnen Abschnitten des TOF-MS (t_s , t_A und t_D) berechnen (**Gleichung 2.50**). Durch Addition der einzelnen Flugzeiten ergibt sich die Gesamtflugzeit t_{Ion} .

$$t_{\text{Ion}} = t_s + t_A + t_D$$

$$t_s = \frac{\sqrt{2 \cdot m}}{q \cdot \vec{E}_s} \cdot \left(\sqrt{E_0 + q \cdot d_0 \cdot \vec{E}_s} \pm \sqrt{E_0} \right)$$

$$t_A = \frac{\sqrt{2 \cdot m}}{q \cdot \vec{E}_A} \cdot \left(\sqrt{E_{\text{Ion}}} - \sqrt{E_0 + q \cdot d_0 \cdot \vec{E}_s} \right)$$

$$t_D = \frac{\sqrt{2 \cdot m} \cdot d_D}{2 \cdot \sqrt{E_{\text{Ion}}}}$$

Gleichung 2.50 [89,91]

Es ist ersichtlich, dass die einzelnen Flugzeiten und somit auch die Gesamtflugzeit von der Initialenergie E_0 der Ionen abhängig sind. Dabei gibt E_0 nur den Betrag der kinetischen Anfangsenergie $E_{0,\text{ges}}$ entlang der Spektrometerachse (z -Achse) an. Durch Anpassung des Vorzeichens (\pm) des letzten Terms für t_s wird die Richtung, in die das Ion startet, berücksichtigt (entgegen der Flugrichtung (+), mit der Flugrichtung (-)).[89] Ionen, die mit ihrer Initialgeschwindigkeit in Flugrichtung starten sind dementsprechend früher am Detektor ($t_{\text{Ion}} = t_0 - \Delta t$), als solche die ohne Initialgeschwindigkeit starten ($t_{\text{Ion}} = t_0$). Ionen mit Initialgeschwindigkeit entgegen der Flugrichtung müssen zunächst umdrehen und gelangen so zuletzt zum Detektor ($t_{\text{Ion}} = t_0 + \Delta t$). Da die Ionen mit unterschiedlichen Energiebeträgen, beziehungsweise mit einer kinetischen Energieverteilung (engl. *kinetic energy distribution*; KERD), entstehen können, führt dies zu einer Verbreiterung des TOF-MS Signals, aus der sich auf die Verteilung der kinetischen Energie schließen lässt.

Um die kinetische Energieverteilung zu berechnen, müssen jedoch weitere Effekte in Betracht gezogen werden. Zunächst muss berücksichtigt werden, dass Ionen natürlich nicht nur mit einem Geschwindigkeitsvektor entlang oder entgegen der Flugrichtung entstehen können, sondern auch mit Geschwindigkeitsvektoren, die in alle anderen Raumrichtungen zeigen. Die zu diesen Geschwindigkeitsvektoren zugehörige Energie wird als Anfangsenergie bezeichnet. Entstehen die Ionen eines M/z alle mit derselben Anfangsenergie aber mit unterschiedlichen Geschwindigkeitsvektoren, so enden die Geschwindigkeitsvektoren im feldfreien Raum auf der Oberfläche einer Kugel mit der Ionenquelle im Zentrum (vgl. NEWTON-Sphären in **2.3.1 Velocity map imaging**, S.53). Die Initialenergien aller Ionen dieses monoenergetischen Ensembles ergeben sich aus der Projektion der Geschwindigkeitsvektoren auf die Spektrometerachse. Ein solches Ensemble mit isotroper Verteilung von Ionen mit Geschwindigkeitsvektoren in alle Raumrichtungen ergibt im Flugzeitspektrum einen rechteckigen Peak (**Abbildung 27**).[92] Aus der Breite des Peaks ($2 \cdot \Delta t$) lässt sich auf die Anfangsenergie der Ionen zurückschließen, da Ionen, deren Geschwindigkeitsvektoren parallel zur Spektrometerachse verlaufen, genau um Δt früher oder verzögert ankommen.

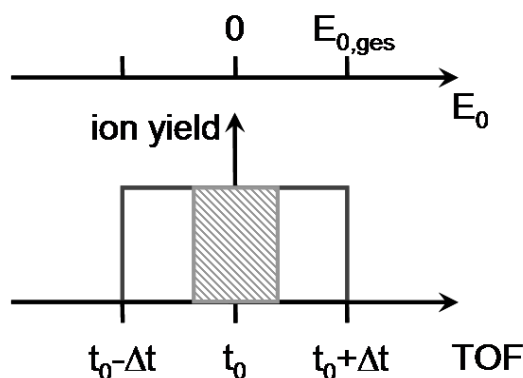


Abbildung 27 TOF-Signal eines monoenergetischen Ionen-Ensembles, aufgrund von anisotroper Ionenbildung nicht entstehende oder durch Diskriminierung im TOF-MS nicht detektierte Ionen schraffiert

Ein solches monoenergetisches Ensemble ist zu erwarten, wenn alle detektierten Ionen einer Masse aus demselben Reaktionskanal, und daher mit derselben Anfangsenergie, entstehen und die thermische Energieverteilung gegenüber der Anfangsenergie vernachlässigt werden kann.

Die Geschwindigkeitsverteilung der Ionen ist häufig nicht isotrop, da ein linear polarisierter Laserpuls seine Energie beispielsweise nur auf Molekülorbitale übertragen kann, die in einem bestimmten Winkel zur Laserpolarisation stehen. Auf diese Art entstehende Ionen haben daher nur Geschwindigkeitsvektoren in bestimmten Winkeln zur Spektrometerachse. Liegen diese Kegel aus Geschwindigkeitsvektoren auf der Spektrometerachse (beispielhaft skizziert in **Abbildung 26**), so werden nur sogenannte Vorläufer- und Rückläuferionen (engl. *forward/backward scattered ions*; fw/bw) gebildet. Es gibt keine Ionen ohne oder mit nur geringer Initialenergie. Das TOF-Signal zeigt daher in der Mitte keine Ionenausbeute (engl. *ion yield*; Y). Die dadurch fehlende

Fläche bezogen auf eine isotrope Verteilung ist in **Abbildung 27** schematisch als schraffierte Fläche dargestellt. Es kann in einem solchen Prozess ein Vorläuferpeak von einem Rückläuferpeak unterschieden werden.

Aber auch wenn die Ionen mit isotropen Geschwindigkeitsvektoren entstehen, kann es zu TOF-Signalen mit fehlender Ionenausbeute um t_0 kommen. Ist die zur z-Achse senkrechte Geschwindigkeitskomponente v_{\perp} mit der die Ionen entstehen zu groß, so können diese in der Zeit, die sie benötigen, um zum Detektor zu gelangen, aus der aktiven Fläche des Detektors (mit dem Radius r_{Detektor}) heraus wandern. Solche Ionen werden dann beispielsweise am Linsensystem (blau gepunkteter Pfeil in **Abbildung 26**) oder im Flugrohr abgefangen. In **Gleichung 2.1** ist die Bedingung für die Detektion dargestellt.

$$v_{\perp} \cdot t_{\text{Ion}} = r_{\perp} < r_{\text{Detektor}}$$

Gleichung 2.51 Detektionsbedingung

Für ein monoenergetisches Ensemble mit hoher Anfangsenergie wiederum bedeutet das, dass Ionen mit vorwiegend parallel zur Spektrometerachse ausgerichteten Geschwindigkeitsvektoren den Detektor erreichen, während Ionen mit vorwiegend senkrecht zur Spektrometerachse ausgerichteten Geschwindigkeitsvektoren diskriminiert werden. Dies führt ebenfalls zu einem TOF-Signal bestehend aus einem Vorläufer- und einem Rückläuferpeak.

Besitzen die Ionen eines M/z eine kinetische Energieverteilung, so setzt sich das TOF-Signal aus den jeweiligen Rechteckpeaks der einzelnen Energien zusammen, wobei die Fläche der Rechteckpeaks proportional zur Anzahl der detektierten Ionen ist.[92]

Für die Funktion des Massenspektrometers ist die räumliche Auflösung ein weiterer wichtiger Faktor. Ein realer Laserfokus ist beispielsweise nicht infinitesimal klein, daher können Ionen an unterschiedlichen Orten bezüglich der Spektrometerachse gebildet werden. Der Mittelpunkt der Ionisationsquelle sei d_0 . Ionen die näher am Detektor entstehen (bei $d_0 + \Delta d$) erhalten aufgrund ihrer kürzeren zurückgelegten Strecke im Feld weniger Energie als Ionen, die weiter weg vom Detektor entstehen (bei $d_0 - \Delta d$). Durch diese geringere Energie und die damit verbundene, geringere Geschwindigkeit werden die näher am Detektor entstehenden Ionen auf einem bestimmten, von der Masse der Ionen unabhängigen, Abschnitt der Flugstrecke von den weiter weg entstehenden Ionen überholt. Ionen mit unterschiedlichen Entstehungsorten erreichen somit unterschiedliche Gesamtflugzeiten, was zu einer Verbreiterung des Ionensignals führt. Um diese vom Entstehungsort abhängige Verbreiterung zu eliminieren, kann das Verhältnis der Linsenspannungen ΔU (**Gleichung 2.52**) so eingestellt werden, dass die Flugzeit der Ionen nahezu vom Entstehungsort unabhängig wird.

$$\Delta U = \frac{U(L_1) - U(L_2)}{U(L_2)}$$

Gleichung 2.52

Dies ist der Fall, wenn der Abschnitt auf dem die Ionen sich überholen (engl. *space focus plane*) auf der Detektorebene liegt. Diese Bedingung wird im folgenden als *space focus condition* (engl. für Raumfokusbedingung) bezeichnet.

2.3.1 Velocity map imaging

Sowohl für die CEP-Experimente als auch für die Photoion-Photoion-Koinzidenzexperimente (engl. *photoion-photoion-coincidence experiment*; PIPICO) ist es von großem Nutzen, die Ionen massen- und orts aufgelöst zu detektieren um Informationen über Energie, Geschwindigkeit und Impuls der Ionen zu erhalten. Für eine solches *velocity map imaging* (engl. für Abbildung der Geschwindigkeit; VMI) mit einem ortsauflösenden Detektor (engl. *position-sensitive detector*; PSD) werden im Folgenden die zwei verwendeten Methoden vorgestellt.

Zum besseren Verständnis dieser Methoden wird jedoch zunächst kurz das Konzept der NEWTON-Sphären erläutert.[93] Sowohl in der Photoionisation als auch in der Dissoziation wird, neben den entsprechenden Elektronen und Ionen, auch kinetische Energie freigesetzt (engl. *kinetic energy release*; KER). Die gesamte freigesetzte kinetische Energie (engl. *total kinetic energy release*; TKER) wird entsprechend der Energie- beziehungsweise der Impulserhaltung auf die beteiligten Teilchen aufgeteilt (**Gleichung 2.53**).

$$AB^{2+} \rightarrow A^+ + B^+$$

$$KER_A = \frac{TKER \cdot M_B}{M_{AB}} \quad \text{und} \quad KER_B = \frac{TKER \cdot M_A}{M_{AB}}$$

Gleichung 2.53 KER bei der Dissoziation eines doppelt geladenen precursor ion

Im Falle einer Photoionisation (vgl. **Gleichung 2.38**) ist die Masse des entstehenden Elektrons um mindestens vier Größenordnungen kleiner als die des entstehenden Ions, sodass nahezu die gesamte TKER in das Elektron übertragen wird (vgl. **Gleichung 2.39**). Entstehen zwei Teilchen aus Photoionisation oder Dissoziation, so entfernen diese sich vom Massenschwerpunkt (engl. *center-of-mass*) in entgegengesetzte Richtungen. Geschieht dies für viele Moleküle ausgehend von immer demselben Massenschwerpunkt, entstehen konzentrische NEWTON-Sphären im Geschwindigkeitsraum, eine für jede Spezies (**Abbildung 28**).

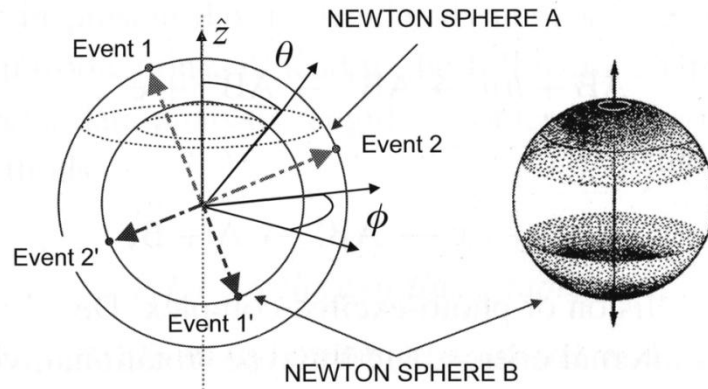


Abbildung 28 (links) Zwei konzentrische NEWTON-Sphären in Kugelkoordinaten mit zwei Eventpaaren ($\hat{z} \parallel z$ -Achse in Abbildung 26 und $\hat{z} \perp z$ -Achse in Abbildung 30); (rechts) kleinere NEWTON-Sphäre für eine große Zahl Events [adaptiert nach 93]

Die Position des Teilchens in der NEWTON-Sphäre nach einer festen Zeit ist proportional zur seinem Geschwindigkeitsvektor. Aus der Größe der Sphäre kann der Geschwindigkeitsbetrag des Teilchens erhalten werden. Entsprechend sehen die jeweiligen NEWTON-Sphären für zwei zusammen entstehende Teilchen (A^+ und B^+) in ihrer Eventverteilung gleich aus.[93] Sie können isotrop sein, wenn die Anregung in das Vorstufenstadium unabhängig von der Laserpolarisation ist oder wenn es genügend Zeit hat um eine vollständige Rotation auszuführen bevor es zerfällt. Häufig sind NEWTON-Sphären jedoch anisotrop. Aufgrund der Fülle an Informationen, die in ihnen enthalten sind, ist es von großem Interesse NEWTON-Sphären abzubilden.

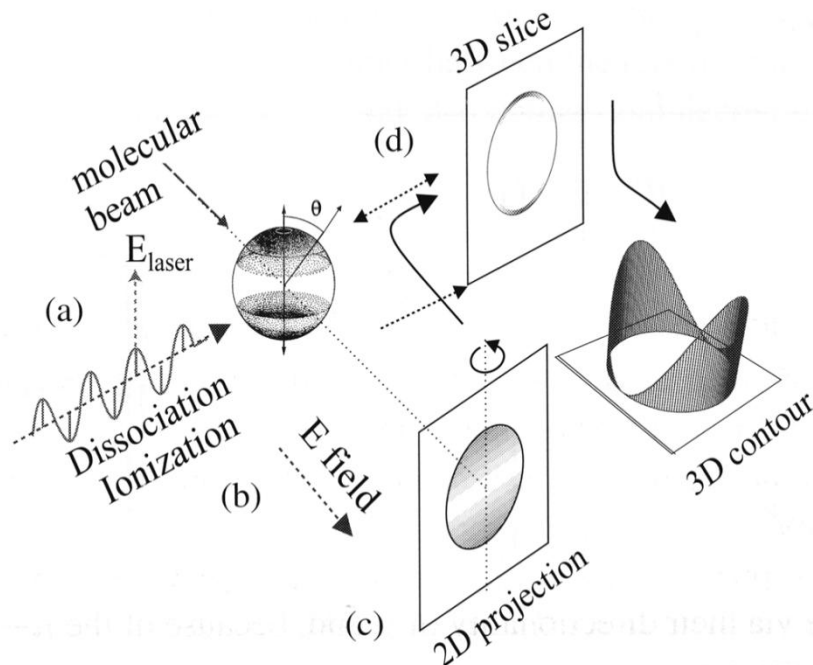


Abbildung 29 (a) Erzeugung der NEWTON-Sphäre durch Laserionisation, (b) Beschleunigung im elektrischen Feld des Linsensystems, (c) zweidimensionale Projektion auf den Detektor, (d) Rückgewinnung der dreidimensionalen Informationen durch mathematische Transformation [93]

Eine Methode, dies zu tun, ist die Projektion der NEWTON-Sphäre auf einen zweidimensionalen ortsauflösenden Detektor. Vorher wird sie dafür durch Beschleunigung in einem elektrostatischen Linsensystem in Flugrichtung möglichst platt gedrückt (engl. „*pancaked*“). Anschließend kann die dreidimensionale Information über eine mathematische Transformation wiedergewonnen werden (**Abbildung 29**).

Der experimentelle Aufbau für das VMI ist ähnlich dem eines TOF-MS (**Abbildung 30**). Als Detektor kann eine Kombination aus MCP in Chevronanordnung und Phosphorschirm dienen. Die durch die Elektronenkaskaden erzeugte Phosphoreszenz wird mit einer CCD-Kamera (engl. *charge-coupled device* = ladungsgekoppeltes Bauelement) festgehalten. In dieser Anordnung können nur einzelne M/z beobachtet werden. Eine Auflösung nach der Flugzeit ist nur durch entsprechende Schaltung des Detektors möglich und daher stark eingeschränkt. Der Detektor wird speziell in der Zeitspanne beschaltet (engl. *gating*) in der Ionen mit entsprechendem M/z ankommen. Für Ionensorten mit geringer M/z-Differenz muss dafür Sorge getragen werden, dass sich die NEWTON-Sphären nicht durchdringen.

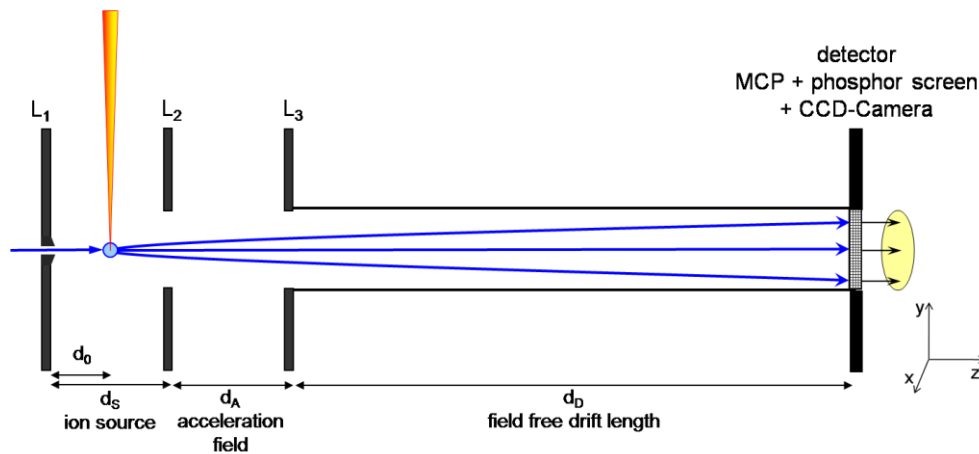


Abbildung 30 Anordnung der elektrischen Linsen für *velocity map imaging*, Molekularstrahl (blauer Pfeil), Laserstrahl (rotgelb, Polarisation senkrecht zur Bildebene), Ionenquelle (hellblau), mögliche Flugbahnen (blau)

Ein wesentlicher Unterschied zwischen VMI- und TOF-MS-Aufbau ist, dass die Netze, welche im TOF-MS für ein homogenes Feld sorgen, nicht Teil des VMI-Aufbaus sind. Dadurch wird eine 100%ig Transmission durch den Aufbau gewährleistet und die Qualität der VMI-Bilder erhöht. Generell ist es so, dass Ionen mit gleicher KER, insofern diese ausschließlich in v_{\perp} resultiert, in konstanten Radius r_{VMI} zum Zentrum des Bildes abgebildet werden (**Gleichung 2.54**).

$$r_{\text{VMI}}(\text{KER}) \approx v_{\perp} \cdot t_{\text{Ion}} \approx d_{\text{gesamt}} \cdot \sqrt{\frac{\text{KER}}{z \cdot V}}$$

Gleichung 2.54 [93]

Ionen mit derselben Anfangsgeschwindigkeit $\{v_x, v_y, |v_z|\}$ werden unabhängig von ihrem Entstehungsort auf demselben Punkt des Detektors abgebildet.[93]

Aus dem nun erhaltenen, zweidimensionalen Bild müssen die dreidimensionalen Informationen rekonstruiert werden. Es existieren eine Reihe an Methoden dafür.[94] Die für diese Arbeit verwendete ABEL-Transformation[94,95] kann angewendet werden, wenn die NEWTON-Sphären eine zylindrische Symmetrie zu einer Achse parallel zur Detektoroberfläche zeigen. Ist die Polarisation des Lasers ebenfalls senkrecht zur Detektoroberfläche ausgerichtet, ist diese Bedingung in den meisten Fällen erfüllt.

Die Eventdichteverteilung ρ ist gegeben durch **Gleichung 2.55**, dabei ist die x-Achse parallel zur Polarisationsrichtung des Laserlichts und die z-Achse parallel zur Spektrometerachse.

$$\rho(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} i(x, y, z) \cdot dz$$

$i(x, y, z)$: Geschwindigkeitsverteilung in einem kartesischen Koordinatensystem dessen Ursprung in der Ionenquelle liegt

Gleichung 2.55 Eventdichteverteilung

Betrachtet man nun nur die Eventdichte in einer Ebene senkrecht zur Symmetrieachse x, beispielsweise bei x_0 , erhält man **Gleichung 2.56**.

$$\eta(y) = \rho(x_0, y) = \int_{-\infty}^{\infty} j(y, z) \cdot dz = 2 \int_0^{\infty} j(y, z) \cdot dz$$

$j(y, z)$: Geschwindigkeitsverteilung in einer Ebene zur Symmetrieachse x

Gleichung 2.56

Durch Transformation in Zylinderkoordinaten mit $r^2 = y^2 + z^2$ und Einsatz des Faltungstheorems erhält man einen Ausdruck der $j(r)$ beschreibt (**Gleichung 2.57**).

$$\eta(y) = 2 \int_y^{\infty} \frac{j(r) \cdot r}{\sqrt{r^2 - y^2}} \cdot dr$$

$$j(r) = \frac{1}{\pi} \int_y^{\infty} \frac{d\eta/dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \cdot dy$$

Gleichung 2.57

Mit der radiusabhängigen Information $j(r)$ für jedes z kann jetzt zusammen mit der Projektionsinformation $\eta(y)$ die Originalverteilung zurückgewonnen werden. Diese Art der Transformation erfordert eine relativ hohe Anzahl an Datenpunkten sowie ein symmetrisches Bild und kann dazu führen, dass ein etwaiges Rauschen verstärkt wird. Darauf ist während der Auswertung zu achten.

Die zweite Möglichkeit für einen PSD, der die direkte Aufnahme der dreidimensionalen NEWTON-Kugel ermöglicht und somit eine aufwendige Rekonstruktion dieser Informationen aus zweidimensionalen Daten überflüssig macht, ist ein *delay-line-detector* (engl. für Verzögerungsleitungsdetektor; DLD)[96 , 97 , 98 ; zitiert nach 99]. Dieser kann in einem

gewöhnlichen TOF-MS eingesetzt werden. Dabei sollte die *space focus condition* erfüllt sein und die NEWTON-Sphären sollten bis zum Eintreffen am Detektor möglichst nicht deformiert werden. Der DLD besteht aus MCP und einer *delay-line anode* (engl. für Verzögerungsleitungsanode), die die Elektronenkaskaden ortsabhängig einsammeln.

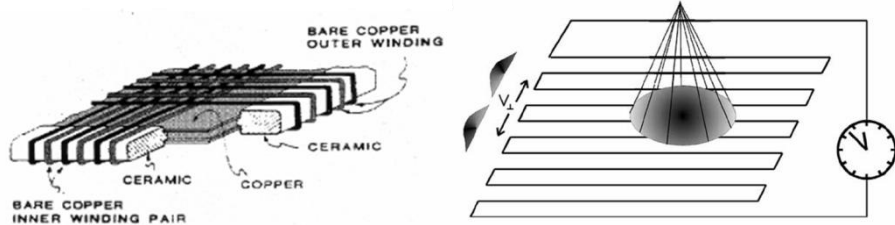


Abbildung 31 (links) Delay-line-anode [99], (rechts) Zeitverzögerung des Signals [98]

Die *delay-line anode* besteht aus zwei Draathelices, die senkrecht zueinander angeordnet sind und so eine Art Gitter bilden (**Abbildung 31**). Trifft ein Ion auf die MCP, wird die ausgelöste Elektronenkaskade auf einen bestimmten Punkt der DLA übertragen. Das Signal wird dann in beiden Draathelices weitergeleitet. Dabei trifft es an den beiden Enden einer Helix jeweils nach unterschiedlichen Zeitspannen (beispielsweise t_{-x} und t_{+x}) ein. Die genauen Ankunftszeiten des Signals ist natürlich von der Länge der Helix ($t_{-x} + t_{+x} = \text{konstant}$) aber in erster Linie vom Startort des Signals und somit von der Position des detektierten Ions abhängig. Trifft dieses genau in der Mitte des Detektors ein, so gilt $t_{-x} = t_{+x}$. Ist der Auftreffort in $+x$ -Richtung verschoben so ist $t_{-x} > t_{+x}$, und für Verschiebung in $-x$ -Richtung ist $t_{-x} < t_{+x}$. Somit kann die genaue Auftreffposition des Ions in x -Richtung aus der Differenz beider Zeiten ermittelt werden. Gleiches gilt natürlich auch in y -Richtung, wobei die Position aus den entsprechenden Zeiten bis zum Eintreffen des Signals an den beiden Enden der zweiten Helix bestimmt wird. Werden die Signale flugzeitabhängig über die gesamte Detektorfläche addiert, so wird das Flugzeitmassenspektrum erhalten.

Aus der Position an der die Ionen am Detektor (Δx_{Ion} , Δy_{Ion}) auftreffen können die Komponenten ihres Impulses in x - und y -Richtung ($p_{\text{Ion},x}$, $p_{\text{Ion},y}$) bestimmt werden. Die Impulskomponente in z -Richtung ($p_{\text{Ion},z}$) ist in der Flugzeit enthalten (**Gleichung 2.58**).

$$p_{\text{Ion},x} = \frac{a_x \cdot m_{\text{Ion}} \cdot \Delta x_{\text{Ion}}}{t_{\text{Ion}}} \quad p_{\text{Ion},y} = \frac{a_y \cdot m_{\text{Ion}} \cdot \Delta y_{\text{Ion}}}{t_{\text{Ion}}} \quad p_{\text{Ion},z} = \frac{a_z \cdot z \cdot \Delta V_A \cdot \Delta t}{d_A}$$

Gleichung 2.58 Berechnung des Ionen-Impulses

Für die Impulskomponente in x - und y -Richtung geht außerdem die Masse des Ions m_{Ion} ein, für die Impulskomponente in z -Richtung die Ladung z des Ions sowie die Spannungsdifferenz ΔV_A im Beschleunigungsfeld, die Länge des Beschleunigungsfeldes d_A und die Flugzeitdifferenz $\Delta t = t_{\text{Ion},z}(p_{\text{Ion},z}) - t_{\text{Ion},z}(p_{\text{Ion},z} = 0)$.

Zur Korrektur von kleinen Inhomogenitäten im Feld werden die Korrekturfaktoren a_x , a_y , und a_z eingeführt.

Der DLD bietet somit die Möglichkeit auch für einzelne Ionen über die Flugzeit und den Auftreffort M/z und Impuls zu bestimmen. Das einzelne Ereignisse genau charakterisiert werden können ist besonders in PIPICO nützlich.

Stammen zwei Ions aus einem Zerfall eines mehrfach geladenen *precursor ion*, so treffen sie entsprechend ihrer M/z und ihrer Initialenergien zu unterschiedlichen Zeiten auf dem Detektor auf. Aufgrund der Energie- beziehungsweise der Impulserhaltung, erhalten sie aus dem Zerfall des *precursor ion* unterschiedliche Energien. Das Energieverhältnis zweier durch Zerfall entstehenden Ionen entspricht dem inversen Massenverhältnis. Der Impuls für beide Ionen ist dementsprechend gleich, hat jedoch entgegengesetzte Vorzeichen. Somit treffen sie auf gegenüberliegenden Punkten auf dem Detektor auf. Aus Flugzeit und Detektorposition kann somit ermittelt werden, ob die Ionen nur durch den selben Laserpuls oder auch aus demselben *precursor ion* erzeugt wurden.

2.4 Evolutionäre Algorithmen

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist Ionenausbeuten in einem Laserionisationsexperiment durch Veränderung der spektralen Phase des Laserpulses gezielt zu beeinflussen. Sowohl die CEP als auch linearer und quadratischer *chirp* lassen sich systematisch variieren und somit in ihrer Auswirkung auf die Ionisation, bedingungsweise auf die Dissoziation, überprüfen. Jedoch kann ein *chirp*, der beispielsweise zu einer maximalen Ionenausbeute einer Spezies führt, möglicherweise sehr viel komplizierter sein und wenig mit den bisher angesprochenen *chirps* gemein haben. Die spektrale Phase eines derartigen *chirp* ist möglicherweise nicht mit einem einzelnen Term der TAYLOR-Reihenentwicklung (**Gleichung 2.9**) zu beschreiben oder gar unstetig. Ein solcher *chirp* wird sich kaum durch eine systematische Variation finden lassen, wenn nicht bereits eine sehr genaue Vorstellung vom gesuchten Ergebnis existiert, da der Raum aller möglichen *chirps* unendlich groß ist. Um also den *chirp* des Laserpulses bezüglich einer Observablen, wie der Ionenausbeute oder dem Verhältnis zweier Ionenausbeuten, zu optimieren ist es hilfreich evolutionäre Algorithmen (**Abbildung 32**) einzusetzen.[100] Diese sind daraufhin ausgerichtet, einen Satz Parameter zu optimieren.

Ein solcher Satz Parameter, zum Beispiel die spektrale Phase eines Laserpulses, wird als Individuum bezeichnet. Ein Individuum besteht aus einer bestimmten Anzahl an Genen. Dabei ist ein Gen eine Codierungseinheit, im Falle der spektralen Phase ein Wert zwischen 0 und 2π für jede Frequenz.

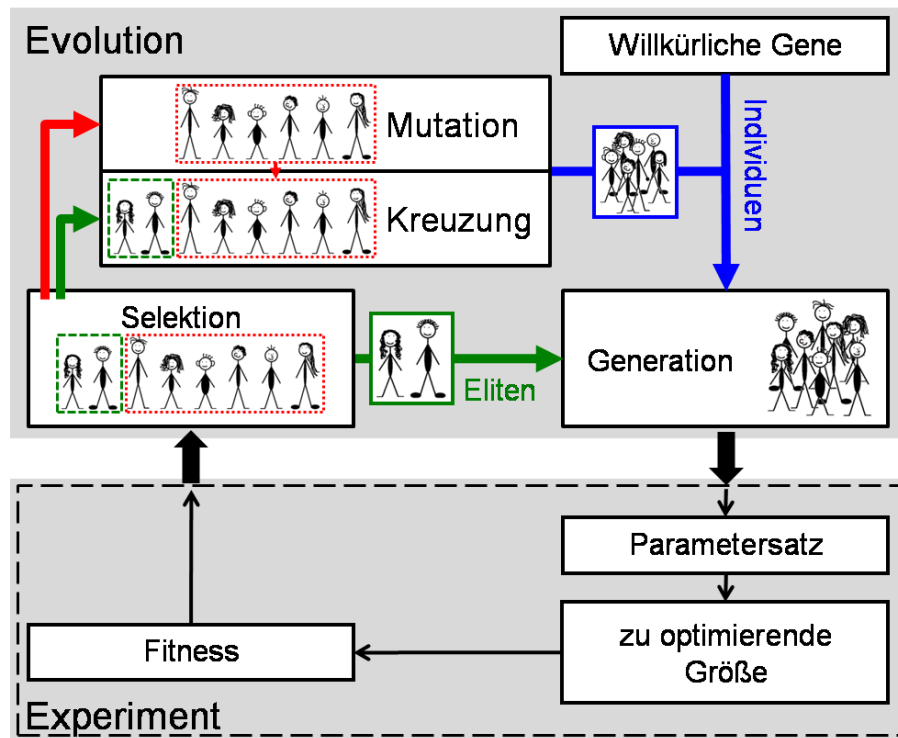


Abbildung 32 Vorgehensweise eines genetischen Algorithmus/einer evolutionären Strategie

Am Anfang wird eine festgelegte Anzahl an willkürlichen Individuen erzeugt, die sich in den Werten ihrer Gene voneinander unterscheiden. Diese Gruppe von Individuen ist eine Generation. Anschließend wird die Güte beziehungsweise die Fitness der einzelnen Individuen der Generation bezüglich der zu optimierenden Größe bestimmt. Für das konkrete Experiment bedeutet das, dass die unterschiedlichen spektralen Phasen auf den Laserpuls geprägt werden und die phasenabhängige Ionenausbeute einer Spezies bestimmt wird. Diese kann als Fitnesswert verwendet werden. Die Individuen werden dem Fitnesswert entsprechend sortiert. Je höher der Fitnesswert ist, desto besser ist das Individuum. Die Individuen der ersten Generation sind dann abhängig von ihrem Fitnesswert an der Erstellung einer zweiten Generation von Individuen beteiligt (Selektion). In welcher Form dies geschieht, hängt von der Art des eingesetzten Algorithmus ab. In evolutionären Strategien (ES), welche Individuen aus reellen Zahlen verwenden, erfolgt die Erstellung neuer Individuen hauptsächlich durch Mutationen. Das bedeutet, alte Individuen werden nach bestimmten Verfahren verändert. Für ES ist dies im Allgemeinen die Variation der Gene im Rahmen einer GAUSS-Verteilung. Genetische Algorithmen (GA) hingegen verwenden häufig binäre Individuen. Außerdem werden neue Individuen nicht nur durch Mutationen, sondern auch durch Rekombination (Kreuzung) mehrerer Individuen der vorherigen Generation erzeugt. Besonders gute Individuen (Eliten) können auch ohne Veränderung in die nächste Generation übernommen werden. Die zweite Generation wird erneut getestet, sortiert, selektiert, mutiert und rekombiniert, um die nächste Generation zu erstellen. Dabei steigt der maximale Fitnesswert von Generation zu Generation

bis er konvergiert. Die Geschwindigkeit oder die Anzahl an Generationen die zum Erreichen des Optimums benötigt werden, hängt empfindlich von der Funktionsfläche der Fitness im n -dimensionalen Parameterraum ab. Gibt es beispielsweise nur ein vorherrschendes globales Maximum/Minimum, so ist die Konvergenz schneller erreicht als bei einer Reihe von ähnlich ausgeprägten Maxima/Minima.

Der in dieser Arbeit verwendete genetische Algorithmus ist eine Kombination aus GA und ES[76].

3 Experimenteller Teil

In dieser Arbeit werden verschiedene Experimente gezeigt, um den Einfluss der spektralen Phase von fs-Laserpulsen, sowie den Einfluss der Pulsintensität und Pulsdauer auf Ionisation und Dissoziation zu beleuchten. Der größte Teil der Arbeit betrachtet dabei den Einfluss verschiedener linearer und quadratischer *chirps* sowie komplizierterer spektraler Phasen, welche durch eine Optimierung mit einem genetischen Algorithmus gefunden wurden, auf die Ionisation und Dissoziation von Ethan. Diese Experimente wurden in Zusammenarbeit mit NICOLA REUSCH und unter Beteiligung von DR. PHILIPP HORSCH im Femtosekundenlaserlabor der Arbeitsgruppe von K.-M. WEITZEL durchgeführt. KERSTIN BÜCKER war im Rahmen eines Vertiefungspraktikums an den Experimenten zum linearen und quadratischen *chirp* beteiligt. Ergänzend werden PIPICO, die in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von PROF. YAMANOUCHI (University of Tokyo, Japan) entstanden sind, betrachtet, um mehr über die Dissoziationskanäle von Ethan-Ionen, wie $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_3^+$ oder $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow 2 \text{CH}_3^+$, und teilweise deuteriertem Ethan (CH_3CD_3) zu erfahren.

Eine weitere Variation der spektralen Phase stellt die Veränderung der CEP dar. Experimente für die CEP-Abhängigkeit wurden am Modellsystem DCl in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von PROF. MATTHIAS F. KLING am Max-Planck-Institut für Quantenoptik in Garching durchgeführt. Im Folgenden werden die einzelnen experimentellen Aufbauten vorgestellt.

3.1.1 Einfluss der spektralen Phase

Für die *chirp* abhängigen Experimente an Ethan wurde der in **Abbildung 33** gezeigte Aufbau verwendet. Er lässt sich in verschiedene Hauptabschnitte gliedern. Das Lasersystem wird zur Erzeugung der Femtosekundenpulse verwendet, die im Pulsformer mit einer definierten spektralen Phase ausgestattet werden. In der Reaktionskammer wird die Probe von diesen definierten Pulsen ionisiert und dissoziiert. Daraufgehend werden die einzelnen Ionenspezies in einem Flugzeitmassenspektrometer massenselektiert detektiert.

Aufbau und Funktionsweise des Marburger Lasersystems ist bereits in [90] detailliert beschrieben worden, weswegen hier nur ein Überblick gegeben wird.

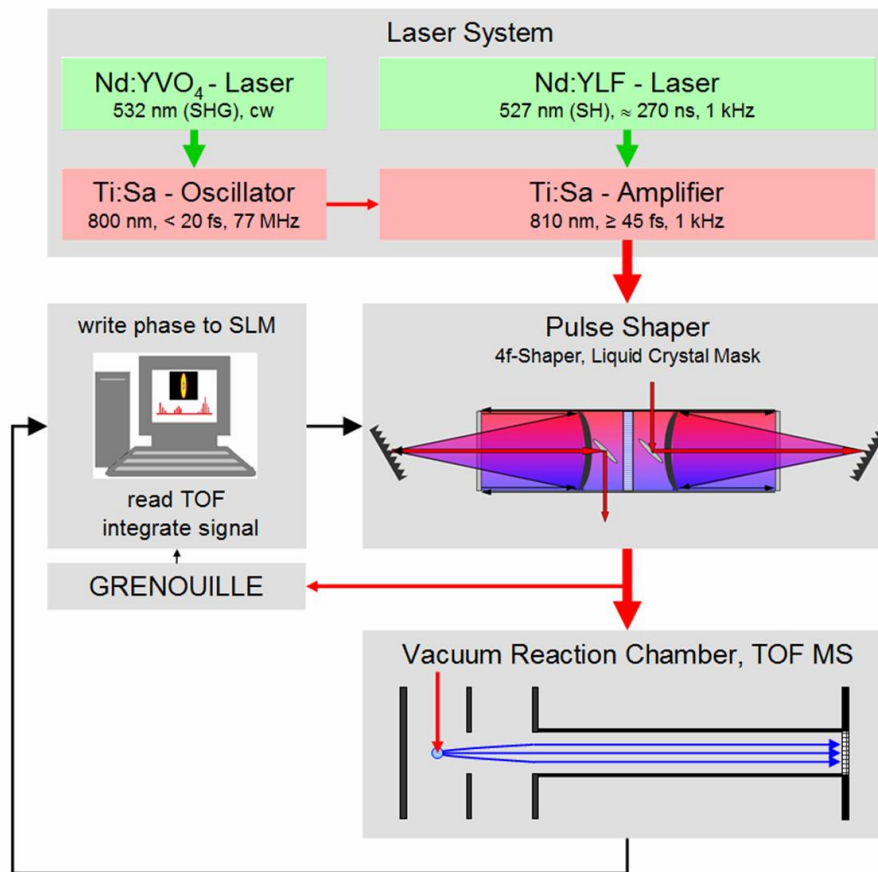


Abbildung 33 Versuchsaufbau für Ethan-Experimente zur spektralen Phase

Zur Erzeugung von Femtosekundenpulsen wird ein Ti:Sa-Oszillator (SYNERGY der Firma FEMTOLASERS, **Tabelle 1**) verwendet.

Spezifikationen SYNERGY

Spektrale Breite	55 nm
Zentralwellenlänge	800 nm
Pulsdauer Δt	< 20 fs
Repetitionsrate R_p	77 MHz
Mittlere Leistung P_M cw-Modus	570 mW
Mittlere Leistung P_M ML	500 mW
Energie pro Puls E_p (77 MHz)	6.5 nJ
$E_p = P_M / R_p$	
Strahlradius r_{Beam}	1 mm
Spitzenintensität pro Puls I_p	$2.7 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$
$I_p = 2 \cdot E_p / (\Delta t \cdot r^2 \cdot \pi)$	

Tabelle 1 Synergy

Dieser kann laut Angaben von FEMTOLASERS Pulse von 14 fs emittieren. Experimentell wurde eine maximale Pulsdauer von 20 fs bestimmt. [90] Gepumpt wird der Oszillator von einem kontinuierlich emittierenden Nd:YVO₄-Laser (VERDI-V5 der Firma COHERENT), welcher mit einer Leistung von ungefähr 4.3 W und einer SHG-Wellenlänge von 532 nm betrieben wird.

Da die Energie pro Puls der Oszillatorpulse nur ca. 6.5 nJ beträgt, werden die Pulse von einem Ti:Sa-Multipass-Verstärker (ODIN der Firma QUANTRONIX) verstärkt. Dieser verwendet eine CPA und besteht aus vier Hauptkomponenten. Zuerst passieren die Oszillatorpulse den *stretcher* aus optischen Gittern, in dem die Pulse mit einem starken linearen *chirp* versehen und so auf ca. 30 ps verlängert werden, um die Spitzenintensität zu senken und so Beschädigungen an den optischen Komponenten zu vermeiden. Anschließend wird im Pulsdiskriminator mithilfe einer Pockelszelle und zweier gekreuzter Polarisatoren die Repetitionsrate auf 1 kHz gesenkt. Im Multipass-Verstärker findet die Verstärkung der Pulse statt.

Spezifikationen ODIN

Spektrale Breite	40 nm
Zentralwellenlänge λ_0	810 nm
Pulsdauer Δt	< 45 fs
Repetitionsrate R_p	1 kHz
Mittlere Leistung P_M	≈ 600 mW
Energie pro Puls E_p (77 MHz)	≈ 600 μ J
Strahlradius r_{Beam}	5 mm
Spitzenintensität pro Puls IP	$3.4 \cdot 10^{10}$ W \cdot cm ⁻²

Tabelle 2 Odin

Die zu verstärkenden Pulse werden in einen Ti:Sa-Kristall fokussiert, der mit einem gepulsten Nd:YLF-Laser (FALCON der Firma QUANTRONIX, Pulsdauer > 270 ns, SHG-Wellenlänge 527 nm, $P_M < 20$ W)[90] gepumpt wird. Der Kristall wird achtmal passiert, dabei wird in jedem Umlauf eine zusätzliche Verstärkung erzeugt. Zuletzt werden die Pulse im Kompressor durch Aufprägung eines gegensätzlichen *chirp* auf eine Pulsdauer von circa 45 fs verkürzt. Die Verstärkerpulse haben eine Zentralwellenlänge von 810 nm und eine Pulsenergie von circa 600 μ J (**Tabelle 2**). Sie werden anschließend in einem gefalteten 4f-Pulsformer (vgl. **2.1.6.2 4f-Pulsformer**, S.39 und **3.1.1.1 4f-Pulsformer**, S.65) einer Phasenkorrektur unterzogen, um möglichst transformlimitierte Pulse zu erhalten. Als SLM wird dabei die Flüssigkristallmaske SLM-S640 der Firma JENOPTIK (**Tabelle 3**) verwendet. Im Falle, dass den Pulsen bestimmte *chirps* vorgegeben werden, wird die spektrale Phase zusätzlich zur Korrekturphase auf die Maske

geschrieben. Die so definierte Strahlung wird durch einen Strahlteiler (99/1) geteilt. Die 1% werden von einem GRENOUILLE (Model 8-50, SWAMP OPTICS) in Zusammenarbeit mit der Software QUICKFROG (Version 2) bezüglich Pulsdauer und spektraler Phase charakterisiert.

Spezifikationen SLM-S640

Aktive Fläche	ca. 63.7 mm × 13.0 mm
Anzahl der Streifen (Pixel)	640
Größe der Streifen	96.52 μm × 13.0 mm
Streifenzwischenraum (engl. <i>gap</i>)	3.05 μm
Flüssigkristalltyp	nematisch
Wellenlängenbereich	430-1600 nm
Transmission	> 80% bei 450-1100 nm

Tabelle 3 SLM-S640

Die verbleibenden 99% gelangen durch ein Quarzglasfenster ($d_{\text{QG}} = 1 \text{ mm}$) in die Vakuum-Reaktionskammer des, im Arbeitskreis WEITZEL gebauten, WILEY-MCLAREN-TOF-MS (vgl. **Abbildung 26**) und werden durch einen Hohlspiegel ($f = 7.5 \text{ cm}$) zentral zwischen die ersten zwei Linsen fokussiert. Die Spezifikationen des TOF-MS können **Tabelle 4** entnommen werden.

Spezifikationen TOF-MS

Zugstrecke d_s	1.4 cm	
(zwischen L_1 und L_2)	250 V/cm	
Ionisationsort d_0	0.7 cm	
Fokusradius r_{Focus}	20 μm	
Spitzenintensität pro Puls im Fokus $I_{\text{p,Focus}}$	$5.3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (45 fs, 15 μJ)	
	$4.6 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (45 fs, 130 μJ)	
Beschleunigungsstrecke d_A (zwischen L_2 und L_3)	1.4 cm	1535 V/cm
Spannung L_1		2500 V
L_2		2150 V
Flugrohr d_D	57.9 cm	0 V/cm
aktiver Durchmesser MCP	26 mm	-2000 V

Tabelle 4 TOF-MS

Das effusiv eingebrachte Ethan (FLUKA, 99.95% Reinheit) oder CH_3CD_3 (C/D/N/ISOTOPES, < 99.3atom% D) wird im Fokus des Laserstrahls ionisiert und dissoziiert. Die, durch das

Auftreffen der Ionen auf die MCP erzeugten, TOF-MS-Signale werden an ein Oszilloskop WaveRunner 62Xi (600 MHz, LeCroy) weitergegeben und gespeichert oder direkt von einem LabVIEW-Programm verarbeitet. In der Regel wurde bei Ethan-Drücken von circa $3 \cdot 10^{-6}$ mbar und $3 \cdot 10^{-5}$ mbar gearbeitet und bei der Aufnahme der TOF-Spektren über 10000 Einzelpulsspektren, für Experimente mit dem GA über 500 Einzelpulsspektren gemittelt. Die verwendeten Pulsenergien lagen typischerweise zwischen 15 μ J und 130 μ J.

Der lineare *chirp*-Parameter α , der für die Experimente mit systematischer Variation des linearen *chirp* angegeben ist, ist aus der FWHM_t der Pulse, welche mit dem GRENOUILLE ermittelt wurde, berechnet.

3.1.1.1 4f-Pulsformer

Für den Betrieb des 4f-Pulsformers ist eine besonders sorgfältige Justage notwendig. Diese wurde bereits in [31] beschrieben. An dieser Stelle werden daher nur Details zur Kalibration des SLM und zur Ausprägung des *spatial chirp* gegeben.

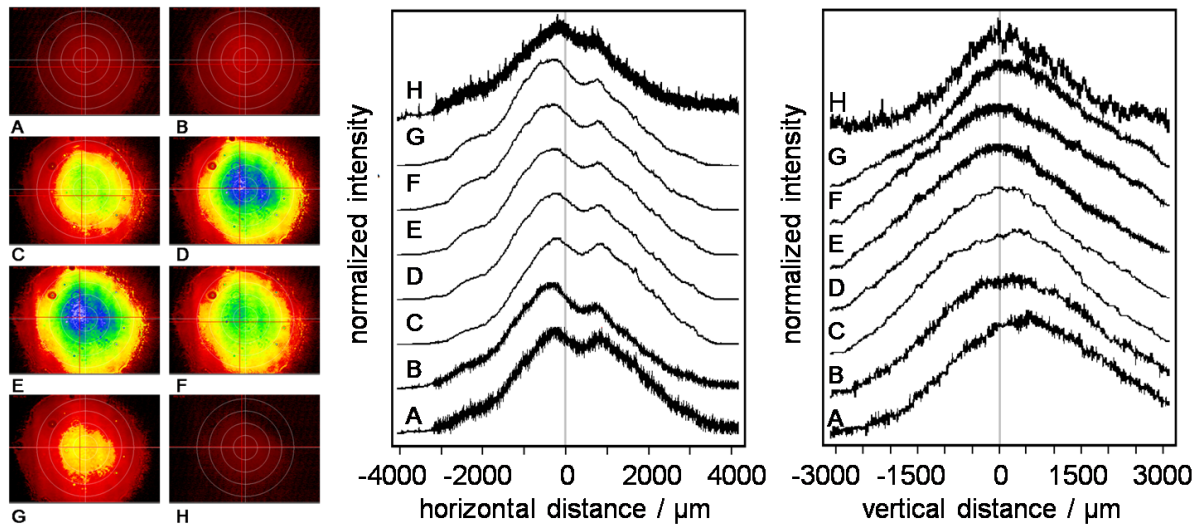


Abbildung 34 *Spatial chirp*, (links) Strahlprofile für unterschiedliche Wellenlängenintervalle ($\Delta\lambda \approx 16$ nm), (mitte) horizontale Intensitätsverteilung, (rechts) vertikale Intensitätsverteilung

Die Ausprägung des *spatial chirp* nach dem 4f-Pulsformer kann mit dem GRENOUILLE bestimmt werden. Dazu wird im räumlichen Modus des Geräts das Strahlprofil untersucht, während im Pulsformer direkt vor dem SLM eine Spalt-Blende mit etwa 8 mm Spaltbreite in horizontaler Richtung durch den spektral aufgespaltenen Strahl bewegt wird. Es werden dadurch jeweils nur bestimmte Wellenlängenintervalle ($\Delta\lambda \approx 16$ nm) durchgelassen. Die Zentralwellenlänge λ_0 jedes Inkrements ändert sich bei einer Schrittweite von 5 mm um jeweils $\Delta\lambda_0 \approx 10$ nm. Die Strahlenprofile für diese einzelnen Intervalle sind in **Abbildung 34** dargestellt.

Liegt ein *spatial chirp* in horizontaler, vertikaler oder in beiden Richtungen vor, bedeutet dies, dass sich das Intensitätsmaximum des Strahlprofils in Abhängigkeit vom Wellenlängenintervall in seiner horizontalen und/oder vertikalen Position verändert. Die in **Abbildung 34** dargestellten Strahlprofile sind jedoch in horizontaler wie in vertikaler Richtung nahezu unabhängig vom Wellenlängeninkrement. Somit liegt kein *spatial chirp* vor.

Die Kalibration des SLM ist erforderlich, da die Spannung, mit der die einzelnen Pixel angesteuert werden, um eine bestimmte Phasenverschiebung zu erreichen, wellenlängenabhängig ist. Für eine korrekte Ansteuerung muss daher bekannt sein, welche Wellenlänge durch die jeweiligen Pixel tritt. Um dies zu bestimmen, wird die Amplitudenmodulation verwendet. Dafür werden vor und hinter der LCM zueinander senkrecht stehende Polarisationsfilter in den Strahlengang eingebracht. Durch entsprechende Ansteuerung der Pixel kann das durch den ersten Filter fallende, senkrecht polarisierte Licht entweder um 90° gedreht werden, sodass es den zweiten Filter passieren kann. Wenn es nicht gedreht wird, kann es nicht durch den zweiten Polarisationsfilter hindurchtreten. Das Spektrum des wieder austretenden Lichts wird mit einem Spektrometer erfasst. Werden nun einzelne Pixel so beschaltet, dass das Licht nicht gedreht wird und somit den zweiten Polarisationsfilter nicht passieren kann, weist das Spektrum für Frequenzen, die gerade durch diese dunkel geschalteten Pixel treten, keine Intensität auf. Zur Identifizierung der Wellenlänge, die durch den zentralen Pixel tritt, wird dieser zunächst mit dem LabVIEW-Programm SLMStreifen03.vi einzeln dunkel geschaltet.

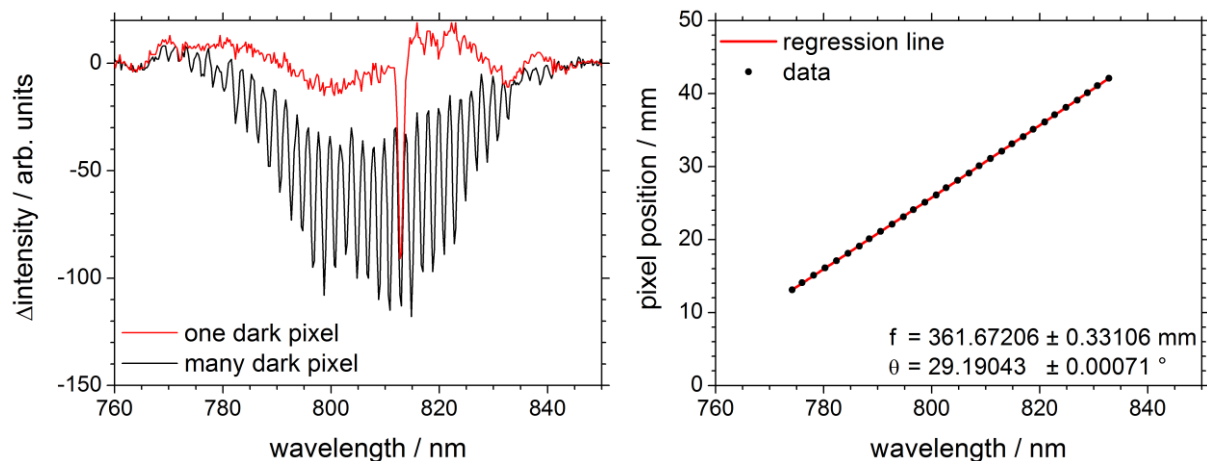


Abbildung 35 Kalibration des SLM; (links) Intensitätsdifferenz zwischen Verstärkerspektrum und Spektrum nach 4f-Pulsformer für (rot) und für einzelne dunkel geschaltete Pixel im Abstand von neun hell geschalteten Pixeln (schwarz); (rechts) Pixelposition gegen Wellenlänge mit Anpassung nach Gleichung 3.1

Anschließend werden möglichst viele dunkle Pixel mit konstantem Abstand von jeweils neun hell geschalteten Pixeln erzeugt und die im Spektrum ausfallenden Wellenlängen bestimmt. Dafür wird die Differenz aus Spektrum mit und ohne Amplitudenmodulation gebildet (**Abbildung 35**,

links). Aus der Anpassung der Abhängigkeit zwischen Wellenlänge und Pixelposition (**Abbildung 35**, rechts, **Gleichung 3.1**) können die für den korrekten Betrieb des SLM benötigten Daten, genauer die Brennweite und die Zentralwellenlänge, ermittelt werden.

$$\text{pixel position} = 32.1 + f \cdot \tan \left(\arcsin \left(\lambda \cdot 10^{-9} \cdot 1200 \cdot 1000 - \sin \left(\frac{\theta \cdot 2 \cdot \pi}{360^\circ} \right) \right) - \frac{\theta \cdot 2 \cdot \pi}{360^\circ} \right)$$

Gleichung 3.1 Anpassung der Ausgleichsgerade

Dabei kann die Zentralwellenlänge λ_0 aus **Abbildung 35** abgelesen oder aus dem Drehwinkel θ aus mit der Beugungsordnung $\underline{m} = -1$ berechnet werden (**Gleichung 3.2**). Es wird $\lambda_0 = 812.8 \text{ nm}$. Das Wellenlängeninkrement über einen Pixel ist ungefähr 0.2 nm .

$$\lambda_0 = -\frac{2d}{\underline{m}} \cdot \sin \theta$$

$$\text{mit } 1/d = 1200 \text{ Linien} \cdot \text{mm}^{-1}$$

Gleichung 3.2

Das LabView-SubVI ShaperParameter.vi berechnet mit der Brennweite, der Zentralwellenlänge und der Beugungsordnung, welche Wellenlänge auf einen vorgegebenen Pixel fällt. Diese Information wird an das SubVI SLM_Calib_APhi_to_VoltageA.vi weitergegeben, dass die Ansteuerungsspannung für die einzelnen Pixel wellenlängen- und phasenabhängig berechnet. Diese Struktur zur Berechnung der Ansteuerungsspannung findet sich in den beiden verwendeten Programmen zur spektralen Phasenvariation (SLM_Control06.vi und ga_4f-Shaper14.vi) wieder.

3.1.1.2 TOF-MS space focus condition

Im Vorfeld der Experimente wurde das TOF-MS baulich leicht verändert. Es war daher notwendig, die *space focus condition* neu zu bestimmen. Dafür wurde die Flugzeit nach **Gleichung 2.50** für verschiedene Spannungsverhältnisse (**Gleichung 2.52**) zwischen L_1 und L_2 in Abhängigkeit von verschiedenen Ionisationsorten berechnet. Als *space focus condition* wird der Zustand bezeichnet, in dem die Flugzeit der Ionen unabhängig von ihrem Bildungsort ist. Die Flugzeiten für Ionen mit $M/z = 15$ und $M/z = 30$ sind in **Abbildung 36** für zwei unterschiedliche Spannungsbereiche dargestellt.

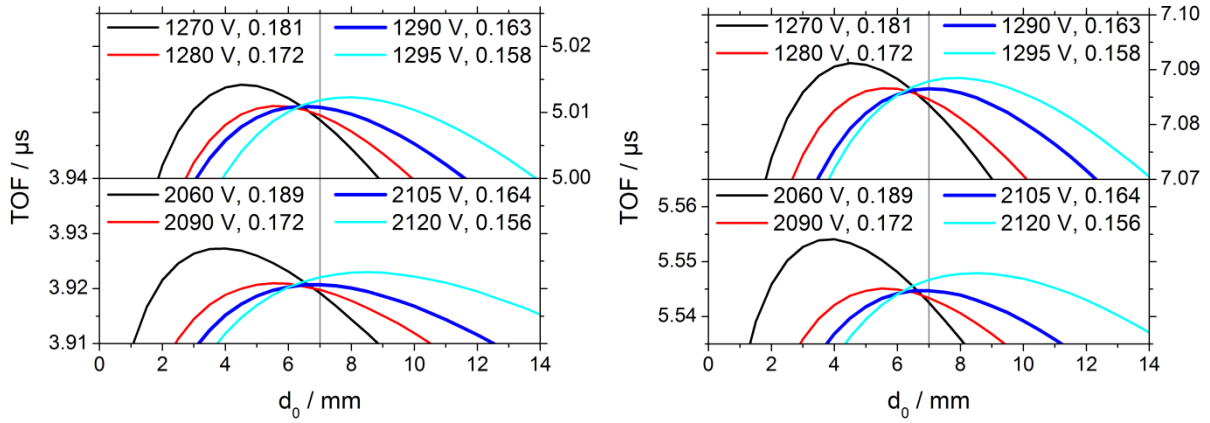


Abbildung 36 Space focus conditions;
(links) $M/z = 15$, $E_0 = 0$ eV, oben: $U(L_1) = 1500$ V, unten: $U(L_1) = 2450$ V;
(rechts) $M/z = 30$, $E_0 = 0$ eV, oben: $U(L_1) = 1500$ V, unten: $U(L_1) = 2450$ V

Für $U(L_1) = 1500$ V wurde $U(L_2)$ in den Grenzen von 1270 V bis 1295 V (mit $0.181 \geq \Delta U \geq 0.158$) variiert und für $U(L_1) = 2450$ V in den Grenzen von 2060 V bis 2120 V (mit $0.189 \geq \Delta U \geq 0.156$). Dabei ist zu erkennen, dass die Flugzeit ein Maximum bildet, dass sich mit ΔU in seiner Lage zwischen L_1 und L_2 verschiebt. In der Nähe dieses Maximums ist die Abhängigkeit der Flugzeit vom Entstehungsort sehr gering und somit vernachlässigbar. Für *space focus condition* liegt daher das Maximum der Flugzeit möglichst genau am Ionisationsort, hier bei $d_0 = 7$ mm (graue Linie). Diese Bedingung ist für $\Delta U \approx 0.163$ gegeben. Sie ist unabhängig von M/z und vom Spannungsbereich, wie in **Abbildung 36** in blau zu sehen ist. Für die durchgeführten Experimente wurde demzufolge zumeist das Spannungspaar $U(L_1) = 2500$ V, $U(L_2) = 2150$ V mit $\Delta U = 0.163$ verwendet.

3.1.1.3 Implementierung des genetischen Algorithmus

Die Optimierung der spektralen Phase wurde auf Grundlage des GA [76], der mit dem SLM mitgeliefert wurde, durchgeführt. Dafür wurde ein LabVIEW-Programmteil zur Steuerung des Experiments und zur Datenaufnahme und -auswertung (ga_4f-Shaper14.vi; ProgExp) geschrieben und der GA-Programmteil (ga_mainChirp07.vi; ProgGA) angepasst.

In ProgGA wird zunächst die erste Generation mit einer vorgegebenen Anzahl $n_{\text{Generation}}$ ($n_{\text{Generation}} = 40$) an willkürlichen Individuen erzeugt. Dazu wird ProgExp von ProgGA aufgerufen und die Grenzen sowie die Anzahl der Gene pro Individuum abgefragt. Ein Individuum enthält für jeden Pixel des SLM ein Gen, insgesamt also 640 Gene, sodass jedes Phaseninkrement, respektive die an dem entsprechenden Pixel anliegende Spannung, einzeln optimiert werden kann. Die Parameter werden in den Grenzen 0 bis 2π erzeugt. (Für die Verarbeitung in ProgGA werden die Individuen in binäre Individuen umgewandelt; sie werden jedoch in ihrer reellen

Form an ProgExp übergeben.) Außerdem erzeugt ProgExp in diesem Schritt die Dateien, in denen getestete spektrale Phasen und zugehörige TOF-Spektren sowie Details zur Durchführung abgespeichert werden. Weiterhin wird die Kommunikation mit dem Oszilloskop und dem SLM initialisiert.

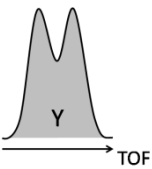
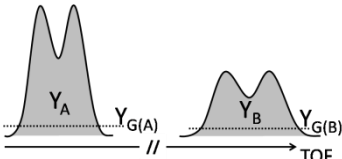
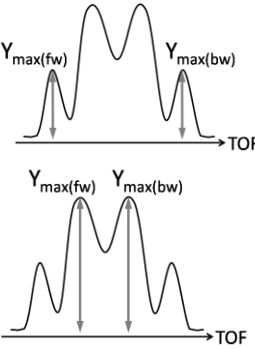
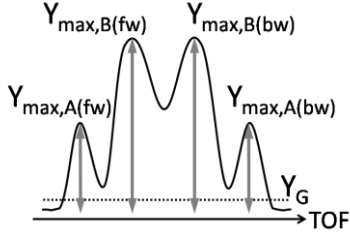
Signal-Optimierung	Signal	Fitness
Integriertes Signal Ionenausbeute Y		Y
Verhältnis zweier Ionenausbeuten Y_A/Y_B oder Y_B/Y_A		Y_A/Y_B oder Y_B/Y_A Fitness = 0 für $Y_A < Y_{G(A)}$ oder $Y_B < Y_{G(B)}$
Amplitude eines Signals Y_{\max}		$Y_{\max} = Y_{\max(fw)} + Y_{\max(bw)}$ oder $Y_{\max} = Y_{\max(bw)}$ oder $Y_{\max} = Y_{\max(fw)}$
Verhältnis zweier Amplituden		$Y_{\max,A}/Y_{\max,B}$ oder $Y_{\max,B}/Y_{\max,A}$ mit $Y_{\max} = Y_{\max(fw)} + Y_{\max(bw)}$ oder $Y_{\max} = Y_{\max(fw)}$ oder $Y_{\max} = Y_{\max(bw)}$ Fitness = 0 für $Y_{\max,A} < Y_{G(A)}$ oder $Y_{\max,B} < Y_{G(B)}$

Tabelle 5 Optimierungsmöglichkeiten

Nachdem diese Vorbereitungen getroffen sind startet der Optimierungsprozess. Die Gene jedes Individuums werden in ProgGA einem *binning* (engl. für Zusammenfassung) unterzogen. Das bedeutet, dass die Auflösung der spektralen Phase reduziert wird indem n_{bin} nebeneinander liegende Gene denselben Wert erhalten. Anschließend wird erneut ProgExp aufgerufen und das erste Individuum an dieses weitergegeben. Zunächst wird aus den Genen des Individuums, mit den Werten von 0 bis 2π für die spektrale Phase, Spannungswerte für jeden Pixel erzeugt, die an

den SLM im 4f-Pulsformer übergeben werden. Die so gechirpten Pulse ionisieren die Probe im TOF-MS. Nachdem die TOF-Spektren am Oszilloskop über 500 Einzelpulsspektren gemittelt wurden, werden sie von ProgExp abgerufen und ausgewertet, um einen Fitnesswert für das entsprechende Individuum zu bestimmen. Dazu wird zunächst eine Grundlinienkorrektur vorgenommen, um Rauschen und *offset* (engl. für Versatz) zu minimieren (baselinecorr+median.vi). In der ersten Generation wird an dieser Stelle das Signal ausgewählt, welches optimiert werden soll. Es stehen mehrere Möglichkeiten der Optimierung zur Verfügung (**Tabelle 5**), wobei im Wesentlichen entweder ein integriertes Ionensignal oder der Maximalwert (Amplitude) eines Ionensignals maximiert und gleichzeitig als Fitness verwendet wird. Im Falle eines integrierten Ionensignals werden einfach Anfang und Ende des zu integrierenden Intervalls durch zwei Cursor bestimmt. Die Amplitudenoptimierung wurde speziell für ein Signal mit zwei unterschiedlichen kinetischen Energieanteilen entwickelt, die beide jeweils in Vor- und Rückläufer aufgespalten sind, welche sich jedoch überlappen. Es ergibt sich ein Signal, wie es in **Abbildung 37** zu sehen ist. Die Überlappung führt dazu, dass eine einfache Integration der einzelnen Signale nicht eindeutig möglich ist. Für die Optimierung dieses Signals gestaltet sich die Vorgehensweise daher etwas komplizierter.

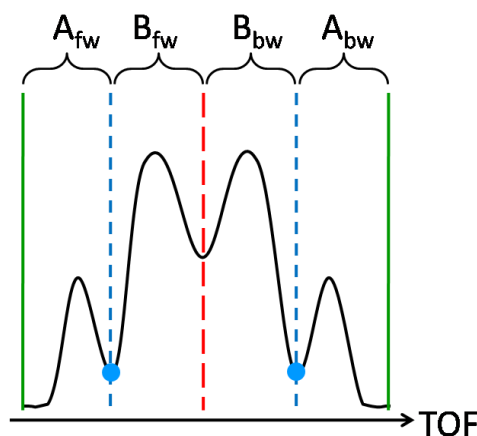


Abbildung 37 Amplitudenauswertung, festzulegende Rand- und Zentrumscurser (grün und rot), vom Programm bestimmten Minima (blauer Kreis), an die automatisch die blauen Cursor gesetzt werden, Maximalwerte in den einzelnen, durch die Cursor vorgegebenen Intervallen (A_{fw} , B_{fw} , B_{bw} , A_{bw}) ergeben die Amplitudenwerte ($Y_{\max,A(fw)}$, $Y_{\max,B(fw)}$, $Y_{\max,B(bw)}$, $Y_{\max,A(bw)}$)

Die grünen Randcurser und der rote Zentrumscurser müssen per Hand gesetzt werden. Die blau markierten Minima werden daraufhin durch das Programm gefunden und als Cursorpositionen für die blauen Cursor verwendet. Die Amplituden werden durch Aufsuchen der Maximalwerte in den Intervallen zwischen den Cursors bestimmt. Dieses Vorgehen ermöglicht eine zuverlässige Amplitudenbestimmung, auch wenn die kinetischen Energien der Ionen sich während der Optimierung ändern und die Signale demzufolge deutlich breiter oder schmäler werden, wodurch

die Maximalwerte bei anderen Flugzeiten zu finden sind. Werden auf Grund eines zu kleinen Signals keine Minima für die Cursorsetzung gefunden, wird die Fitness = 0 gesetzt.

Weiterhin bietet das ProgExp die Möglichkeit, die Laserintensität mit einer Photodiode zu überwachen und bei Über- beziehungsweise Unterschreiten eines vorgegebenen Intervalls eine Warnung auszugeben und das Programm anzuhalten. Der Fitnesswert wird in diesem Fall für das entsprechende Individuum null gesetzt. Die Laserintensität kann überprüft und korrigiert werden bevor das Programm fortgesetzt wird.

Ist das TOF-Spektrum ausgewertet und die Fitness für das entsprechende Individuum erhalten worden, so wird diese an ProgGA zurückgegeben. Individuum, zugehöriger Fitnesswert sowie gemessenes TOF-Spektrum werden abgespeichert. Anschließend werden nacheinander alle anderen Individuen der Generation von ProgGA an ProgExp übergeben und der Vorgang wiederholt. Sind alle Fitnesswerte für eine Generation bestimmt, werden diese in ProgGA verarbeitet. Zunächst werden die Individuen anhand ihrer Fitness sortiert und eine vorgegebene Anzahl an Eliten n_{Elite} ($n_{\text{Elite}} = 7$) erzeugt, die vor der folgenden Mutation geschützt und unverändert in die nächste Generation übernommen werden. Als Eliten gelten die Individuen mit den besten Fitnesswerten. Alle anderen Individuen werden durch eine willkürliche der insgesamt sieben Mutationsvarianten verändert (**Tabelle 6**). Auf die Mutation folgt die Kreuzung. Aus den Eliten und den mutierten Individuen werden neue Individuen erzeugt ($n_{\text{Kreuzung}} = n_{\text{Generation}} - n_{\text{Elite}}$). Zusammen mit den Eliten bilden sie die neue Generation. Für die Erzeugung eines neuen Individuums durch Kreuzung werden willkürlich zwei „Eltern“-Individuen ausgewählt, welche sowohl Eliten als auch mutierte Individuen sein können. Die „Eltern“-Individuen werden an einer willkürlichen Stelle geteilt und das neue Individuum wird aus dem vorderen Teil des ersten und dem hinteren Teil des zweiten „Eltern“-Individuums neu zusammen gesetzt. Diese Variation erfolgt mit unterschiedlichen „Eltern“-Individuen so häufig, bis zusammen mit den unveränderten Eliten eine neue Generation mit $n_{\text{Generation}}$ neuen Individuen entstanden ist. Die „Eltern“-Individuen werden dabei zwar willkürlich ausgewählt, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit mit der sie ausgewählt werden von ihrem Fitnesswert abhängig. Individuen mit einem guten Fitnesswert nehmen daher häufiger an einer Kreuzung teil, als solche mit einem schlechten. Sie haben daher eine höhere Wahrscheinlichkeit ihre Gene in die nächste Generation zu übertragen. Mit einem erneuten *binning* der Individuen der neuen Generation in ProgGA startet der beschriebene Optimierungsprozess erneut. Die Größe von n_{bin} nimmt dabei mit steigender Anzahl der Generationen ab, sodass schließlich ab ungefähr der 28. Generation die Gene unabhängig von einander optimiert werden. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die grobe Struktur eines guten Individuums früher bekannt ist, wodurch der Optimierungsprozess gegenüber einer Optimierung mit Individuen ohne *binned* Gene schneller abläuft.

Mutationen

Modifikation nach GAUSS-Verteilung	→	Addition eines GAUSSschen weißen Rauschens zu den Genen
Glättung	→	Mittelung mit benachbarten Werten
<i>offset</i> -Erzeugung	→	Addition eines konstanten Werts
Kopier-Operation	→	Rotation des Individuums um einen willkürlichen Wert Zufällige Auswahl für jede Gen-Position zwischen Originalgen oder Rotationsgen gleicher Position
<i>bit-flipping</i> -Operation	→	Die <i>bits</i> der Gene werden vertauscht
Spiegelung	→	Umkehr der Gen-Reihenfolge Zufällige Auswahl für jede Gen-Position zwischen Originalgen oder Umkehrungsgen gleicher Position
Rotation	→	Rotation um einen willkürlichen Wert

Tabelle 6 Mutationsvarianten

Generation für Generation werden so neue Individuen erzeugt und getestet. Der Fitnesswert steigt dabei an. Sobald keine weitere Steigung des Fitnesswert mehr zu beobachten ist, wird die Optimierung beendet und ProgGA gibt das beste Individuum, die beste spektrale Phase, aus. Die Charakterisierung des entsprechenden Pulses kann dann mit dem GRENOUILLE erfolgen.

3.1.2 CMI-Experimente

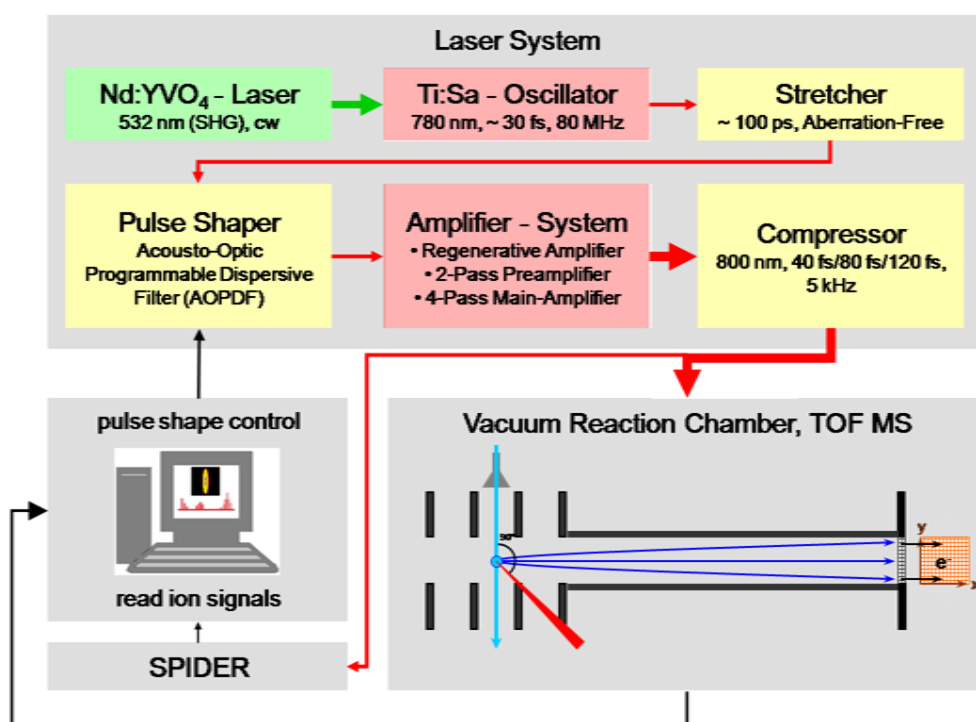


Abbildung 38 Versuchsaufbau für Ethan-CMI-Experimente

Die Koinzidenz-Impuls-Experimente (engl. *coincidence momentum imaging*; CMI) wurden mit ungechirpten Laserpulsen der Länge 40-120 fs durchgeführt. Der dafür verwendete Aufbau ist in **Abbildung 38** gezeigt. Ähnlich dem Marburger Aufbau lässt er sich in unterschiedliche Abschnitte gliedern. Im Lasersystem werden die Pulse erzeugt. Der Pulsformer schließt sich im Gegensatz zum in **3.1.1 Einfluss der spektralen Phase** (S.61) beschriebenen Versuchsaufbau nicht an das Lasersystem an sondern ist Teil dessen. Die Ionisation und Dissoziation findet ebenfalls in einer Vakuumreaktionskammer statt und die Ionen werden in einem hier ortsauflösenden Flugzeitmassenspektrometer detektiert.

Spezifikationen FEMTOSOURCE S20

Spektrale Breite	30 nm
Zentralwellenlänge λ_0	780 nm
Pulsdauer Δt	≈ 30 fs
Repetitionsrate R_p	80 MHz
Mittlere Leistung P_M ML	320 mW
Energie pro Puls E_p (77 MHz)	≈ 4 nJ

Tabelle 7 Femtosource S20

Als Ti:Sa-Oszillator dient ein FEMTOSOURCE S20 von FEMTOLASERS (**Tabelle 7**), der von einem VERDI-V5 gepumpt wird. Die Verstärkung der Oszillator Pulse erfolgt in einem CPA-Lasersystem (PULSAR 5000, AMPLITUDE TECHNOLOGIES), wobei die Pulse in einem abbildungsfehlerfreien Pulsstreckter (engl. *aberration-free stretcher*) ungefähr auf 100 ps gestreckt werden. Die gestreckten Pulse passieren einen AOPDF (DAZZLER von FASTLITE), welcher dazu verwendet werden kann, Bandbreitenverengungen zu kompensieren. Ebenso kann der AOPDF dazu verwendet werden, um *chirps* zu implementieren oder das Spektrum zu verengen und so die Pulsdauer zu verändern. Um die Art der dafür benötigten akustischen Welle festzulegen, arbeitet der DAZZLER in einem Rückkopplungssystem mit einem SPIDER, das die Endpulse charakterisiert.

Spezifikationen PUMPLASER	DM20-527	DM30-527
Zentralwellenlänge λ_0	527 nm	527 nm
Pulsdauer Δt	≈ 170 ns	≈ 150 ns
Repetitionsrate R_p	bis 10 kHz	bis 10 kHz
Energie pro Puls E_p (5 kHz)	6 mJ	8 mJ

Tabelle 8 Pumplaser des Verstärkersystems

Anschließend wird die Pulsfrequenz durch eine Pockelszelle auf 5 kHz verringert und die Pulse werden in einem regenerativen Verstärker bis auf 0.37 mJ verstärkt. Durch eine Pockelszelle werden unerwünschte Prä- und Postpulsanteile entfernt. Die Pulsenergie beträgt dann 0.26 mJ. Weitere Verstärkung findet in einem Multipass-Verstärker, bestehend aus einem Zweipass-Vorverstärker und einem Vierpass-Hauptverstärker statt. Die Pulsenergie beträgt nach dem Zweipass-Verstärker 0.67 mJ, nach dem Vierpass-Verstärker 2.2 mJ.

Spezifikationen Verstärkersystem	regenerativer Verstärker	Zweipass-Verstärker	Vierpass-Verstärker
Medium	Ti:Sa	Ti:Sa	Ti:Sa
Pumplaser	DM20-527 (60%)	DM20-527 (40%)	DM30-527
Energie Pumpuls	3.6 mJ	2.4 mJ	8 mJ
Pulsenergie	0.37 mJ	0.67 mJ	2.2 mJ

Tabelle 9 Verstärkersystem

Nach dem Verstärkungsprozess wird ein Teil der Pulse (1.6 mJ) in einem Kompressor, bestehend aus zwei Gittern, auf ihre endgültige Pulslänge komprimiert. Es werden Pulse mit einer Energie

von 0.9 mJ erhalten. Die Pulsanalyse erfolgt mit SPIDER (APE GmbH). Die Pulslänge wird durch spektrale Einschränkung mit dem AOPDF reguliert, wobei die verwendete FWHM_t bei 40 fs bis 120 fs lag. Für die Experimente wurde nur der zentrale Teil des Laserstrahls mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet. Die Intensitätsverteilung im Laserstrahl ist durch schrittweises Blocken des durch Einbringen einer Rasierklinge und Messung der Intensität bestimmt worden (**Abbildung 39**). Durch Ableitung der Intensitätsfunktion lässt sich die Intensitätsverteilung im Strahlquerschnitt darstellen.

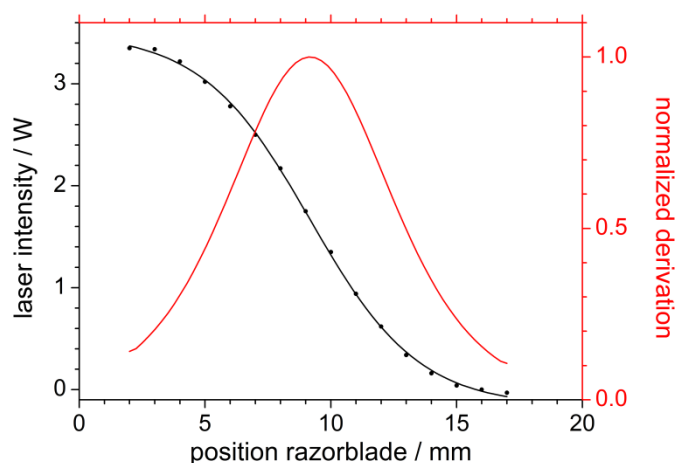


Abbildung 39 Strahldurchmesser

Die Laserstrahlung wird mit einer Linse ($f = 15$ cm) in die Vakuumreaktionskammer fokussiert. Und kreuzt den Molekularstrahl der Probe (Ethan: C₂H₆ TAIYO NIPPON SAN SO CORPORATION mit einer Reinheit von > 99.7 vol%, d₆-Ethan: C₂D₆ C/D/N/ISOTOPES > 99 atom% D, d₃-Ethan: H₃C-CD₃ C/D/N/ISOTOPES > 99.3 atom% D), der durch einen Skimmer ($\varnothing = 0.50$ mm) in die Reaktionskammer eingebracht wird, im rechten Winkel. Die erzeugten Ionen werden in einem CMI-Aufbau massen- und impulsselektiv detektiert. Die Details des CMI-Aufbaus sind in **Tabelle 10** angegeben. Im Gegensatz zu dem in **Abbildung 30** dargestellten Aufbau für VMI ist es für CMI, die einen DLD verwendet (vgl. **2.3.1 Velocity map imaging**, S.53), wichtig, dass auch die zeitliche Ankunft der Ionen hoch aufgelöst ist. Durch den Einsatz einer weiteren Linse (L₁) mit entsprechender Spannung, die sich vor den die Ionisationsquelle begrenzenden Linsen (L₂ und L₃) befindet, können *space focusing* und *time focusing* Effekte gleichzeitig erreicht werden. Somit können die Impulse der Fragmentionen mit hoher Präzision bestimmt werden.

Spezifikationen TOF-MS

Strecke zwischen L_1 und L_2	1.5 cm	
	50 V/cm	
Zugstrecke d_s	1.5 cm	
(zwischen L_2 und L_3)	230 V/cm	
Ionisationsort d_0	0.75 cm	
Fokusradius r_{Focus}	12.5 μm	
Spitzenintensität pro Puls im	$1.0 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	(9 μJ , 40 fs)
Fokus $I_{p,\text{Focus}}$	$1.0 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	(18 μJ , 80 fs)
	$1.0 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$	(27 μJ , 120 fs)
Beschleunigungsstrecke d_A	1.5 cm	580 V/cm
(zwischen L_3 und L_4)		
Spannung L_1		1290 V
L_2		1215 V
L_3		870 V
Flugrohr d_D	12.5 cm	
MCP aktiver Durchmesser	8 cm	
Dicke	1.5 cm	
Porendurchmesser	25 μm	

Tabelle 10 CMI

Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgt über ein in der AG YAMANOUCHI entworfenes Programm nach **Gleichung 2.58**. Dabei wird der Impuls eines Fragmentions aus TOF und Position berechnet und mit dem Impuls eines zweiten Fragmentions, das durch denselben Laserpuls entstanden ist, verglichen. Für die Durchführung des Experiments ist besonders wichtig, dass die Ionisationsrate pro Laserpuls relativ gering (> 1) ist, damit die Ionen einander möglichst eindeutig zugeordnet werden können. Das heißt aber auch, dass eine relativ lange Zeit benötigt wird, um eine ausreichende Anzahl an Messdaten zu akquirieren. Es ist daher zweckmäßig ein Lasersystem mit einer etwas höheren Repetitionsrate (hier 5 kHz) einzusetzen um die Messzeit zu verkürzen.

3.1.3 CEP-Experimente

Im Gegensatz zu allen anderen Experimenten dieser Arbeit wurde für die DCI-Experimente ein einfacheres Molekül, bestehend aus nur zwei Atomen, eingesetzt und dessen Ionisation und Fragmentation in Abhängigkeit von der CEP eines Laserpulses untersucht. Dafür wurden *few-cycle* (engl. für wenige optische Zyklen) Pulse verwendet. Das Lasersystem besteht daher nicht nur aus einem Oszillator und einem Verstärkersystem, wie in den anderen Experimenten, sondern enthält außerdem einen Hohlfaseraufbau zur Erzeugung eines sehr breiten Spektrums. Durch Kompression werden dann *few-cycle* Pulse erhalten.

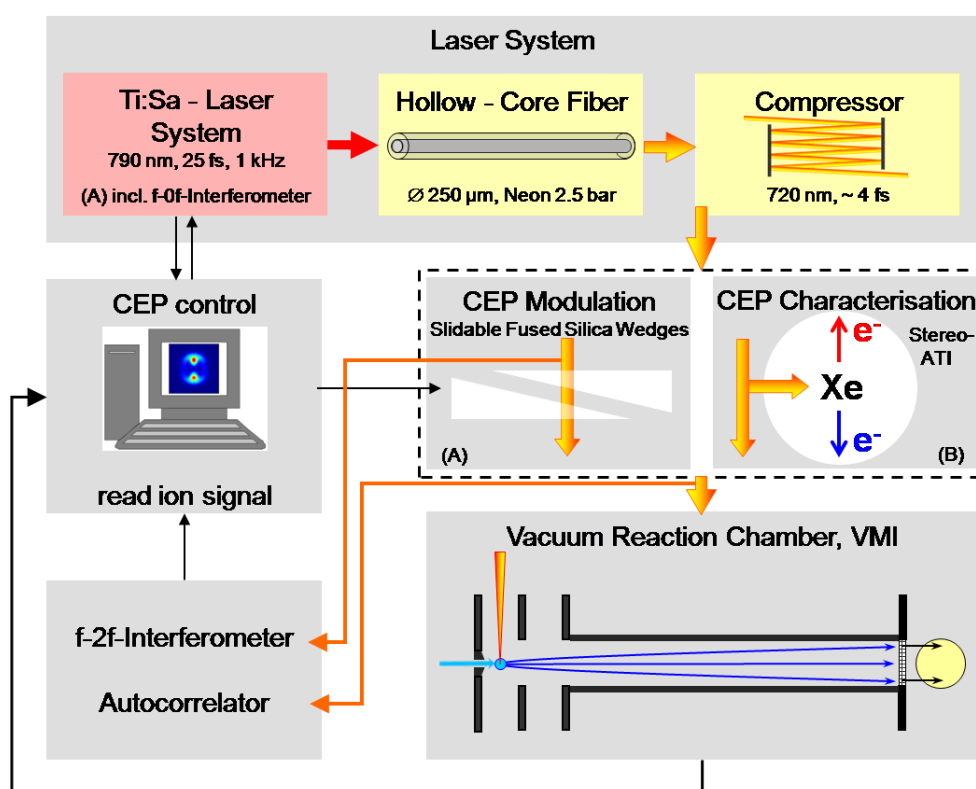


Abbildung 40 Versuchsaufbau für DCI-CEP-Experimente; (A) Spezifische Aufbauten für CEP-Stabilisierung; (B) CEP-Charakterisierung für CEP-unstabilisierte Experimente

Die CEP-Variation wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt. Da die CEP-Phase der Pulse eines gewöhnlichen Lasersystems willkürlich variiert, muss sie entweder stabilisiert und anschließend gezielt variiert [101,102] oder für jeden Laserpuls einzeln analysiert [71] werden. Die Stabilisierung kann über gezielte Beeinflussung der CEP-Phase in Kombination mit einer Charakterisierungsmethode wie einem $f-0f$ - oder $f-2f$ -Interferometer durchgeführt werden. Die stabilisierte CEP wird anschließend über verschiebbare Quarzkeile im Strahlengang variiert, wobei die Pulse je nach Position der Keile unterschiedliche Strecken durch das Quarz zurücklegen. Ein Nebeneffekt dieser Methode ist jedoch, dass die Pulse dabei auch unterschiedliche lineare *chirps* und folglich unterschiedliche FWHM_t und Spitzenintensitäten erhalten. Um die Stabilisierung der Pulse zu vermeiden, kann die CEP eines unstabilisierten

Systems parallel zum Experiment für jeden Puls bestimmt werden. Anschließend können die experimentellen Ergebnisse CEP-abhängig sortiert und weiter verarbeitet werden.

Der experimentelle Aufbau [45,103] der CEP-Experimente ist in **Abbildung 40** gezeigt, dabei weist (A) die CEP-Stabilisierung und (B) die unstabilisierten Experimente aus.

In einem Ti:Sa-Lasersystem (FEMTOPOWER COMPACT PRO der Firma FEMTOLASERS) werden zunächst FOURIER-limitierte, 25 fs lange, CEP-stabilisierte Pulse (**Tabelle 11**) generiert (AS-5 Infrastruktur des Max Planck Instituts für Quanten Optik, Garching). Die CEP-Stabilisierung erfolgt dabei mithilfe des f - $0f$ -Interferometers bereits im Oszillator.[101] Dafür wird der Oszillatorstrahl in einen hoch nichtlinearen, 2 mm langen, mit Magnesiumoxid dotierten, periodisch gepolten Lithiumniobat-Kristall (PP-MgO:LN) fokussiert, wodurch SPM und Differenzfrequenzerzeugung (engl. *difference-frequency generation*; DFG) gleichzeitig stattfinden. Im Frequenzüberlapp des DFG-Spektrums mit dem verbreiterten SPM-Spektrum entsteht ein *beat*-Signal, das für die CEP-Stabilisierung verwendet werden kann. Aufgrund von langsamen CEP-Variationen im Verstärker, die durch Phasenrauschen im *seed*-Puls, Fluktuationen in der Pumpintensität oder Strahlrichtungsfluktuationen hervorgerufen werden können, müssen die verstärkten Pulse durch eine zweite Rückkopplungsschleife ebenfalls stabilisiert werden. Hierfür werden wenige Prozent des Strahl abgezweigt und in ein f - $2f$ -Interferometer eingekoppelt. Dies geschieht nach der Hohlaser, um dort auftretende CEP-Fluktuationen ebenfalls zu berücksichtigen. Außerdem umfasst das Spektrum nach der Hohlaser bereits eine Oktave und muss so für die f - $2f$ -Interferometrie nicht weiter verbreitert werden. Im f - $2f$ -Interferometer wird der hochfrequente Teil des Pulsspektrums mit dem frequenzverdoppelten, niederfrequenten Teil überlagert. Aus dem entstehenden Interferenzmuster kann die relative CEP-Verschiebung ermittelt werden. Die CEP-Stabilisierung erfolgt mit den Informationen aus f - $0f$ -und f - $2f$ -Interferometer (vgl. **2.1.5.4 CEP-Charakterisierung**, S.34) und wird über die Anpassung der Pumpintensität im Oszillator durch einen akustooptischen Modulator (AOM) ausgeübt.

Spezifikationen Femtopower compact pro

Zentralwellenlänge	790 nm
Pulsdauer Δt	25 fs
Repetitionsrate R_p	1 kHz
Energie pro Puls E_p (1 kHz)	1 mJ
$E_p = P_M / R_p$	

Tabelle 11 Femtopower compact pro

Um Pulse von ca. 5 fs Pulsdauer zu erhalten, muss das Spektrum der Verstärkerpulse verbreitert werden. Dies geschieht durch SPM in einer 1 m langen Hohlaser (Innendurchmesser $\varnothing = 250 \mu\text{m}$), welche mit 2.5 bar Neon gefüllt ist. Die stabile Justage des Lasers in die Hohlaser wird durch ein kommerzielles Stabilisationssystem (BEAMLOCK, TEM MESSTECHNIK) übernommen. Nach Durchtritt durch die Hohlaser werden die Pulse mithilfe von gekrümmten Spiegeln auf eine Dauer von ca. 4 fs komprimiert. Die Pulsdauer wurde mit einem Autokorrektor (FEMTOMETER, FEMTOLASERS) bestimmt.

Die Phaseninstabilität ist in dem verwendeten System kleiner als 150 mrad. Zur gezielten Phasenvariation wird dispersives Material in Form von zwei Quarzglaskeilen in den Strahlengang eingeführt, was zu einer relativen CEP-Verschiebung führt. Die in **1 Einleitung** vorgestellten Experimente sind auf diese Weise mit stabilisierter und gezielt variiert CEP entstanden.

Die absolute Phase kann für Experimente mit stabilisierter CEP aus dem Vergleich mit einem Xenon-Referenzexperiment erhalten werden.

Für die in **4.4 CEP-Experimente** (S.120) diskutierten Experimente wurde das Lasersystem nicht CEP-Stabilisiert. Stattdessen wurde nach der Hohlaser die CEP-Phase mit einem Stereo-ATI (vgl. **2.1.5.4 CEP-Charakterisierung**, S.34) charakterisiert und die Ergebnisse des Experiments nach der CEP sortiert.[71]

Die *few-cycle* Pulse mit bekannter CEP werden durch einen Hohlspiegel ($f = 50 \text{ cm}$) in die Vakuumreaktionskammer [104] fokussiert. Der Laserstrahl kreuzt in rechtem Winkel einen DCI-Molekularstrahl der durch L_1 eintritt und parallel zur Spektrometerachse verläuft. Im Fokus des Laserstrahls wird das DCI (SIGMA-ALDRICH, 99atom% D) ionisiert und dissoziiert. Anschließend werden die Ionen oder die Elektronen auf eine MCP/Phosphorscreen Anordnung abgebildet und die so erzeugten Bilder mit einer CCD- (SENSICAM von PCO) beziehungsweise CMOS-Kamera aufgenommen. Für das *gating* der MCP wurde ein schneller Hochspannungsschalter (BEHLKE) verwendet.

3.1.3.1 Auswertung der VM-Bilder

Für die Auswertung der VM-Bilder wird ein von BORIS BERGUES entwickeltes MATLAB-Programm verwendet. Dies führt nach einer Vorbehandlung der VM-Bilder (bestehend aus Medianfilterung, Hintergrundkorrektur, Zentrierung, Rotationskorrektur und Anpassung des Bildausschnitts sowie wahlweise Symmetrisierung/Mittelung rechter und linker Bildhälfte) eine ABEL-Transformation durch (**Abbildung 41**). Die so transformierten Bilder, genauer die Schnitte

durch die dreidimensionale Verteilung, können beispielsweise CEP-gemittelt zur Betrachtung der Impulsverteilung der Ionen verwendet werden.

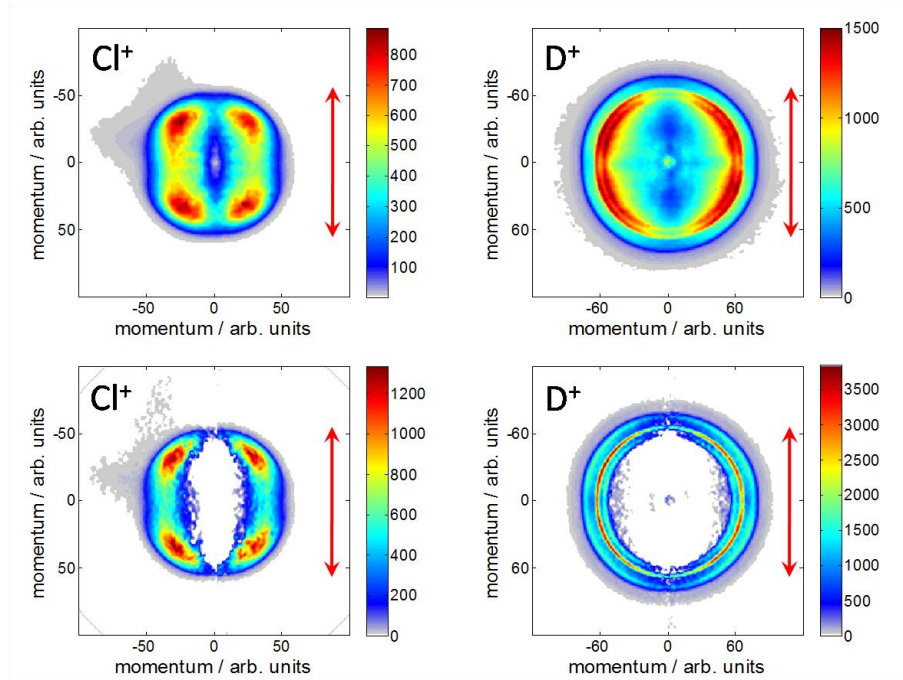


Abbildung 41 oben: vorbehandelte, zweidimensionale VM-Bilder für Cl^+ und D^+ bei $100 \mu\text{J}$, unten: Schnitt durch die dreidimensionale Verteilung nach der ABEL-Inversion, Laserpolarisation (roter Pfeil)

Für die Interpretation der invertierten Daten ist es zunächst nötig, den Teilchen einen Impuls beziehungsweise eine kinetische Energie zuzuordnen. Der Impuls der Teilchen wird durch ihre Position auf dem Detektor direkt abgebildet. Die kinetische Energie nimmt mit zunehmender Entfernung vom Zentrum des Detektors zu. Es wird somit eine radiale Energieachse kalibriert. Gewöhnlich können aus den Elektronenverteilungen für Xenon oder hier auch für DCI die Lage der ATI-Peaks entlang der Laserpolarisationsrichtung (in Pixel^2) bestimmt werden. Diese treten in äquidistanten Energieabständen von $h \cdot \nu$ (1.76 eV für $\omega_0 = 720 \text{ nm}$) auf. Die Zuordnung der ATI-Peaks gestaltete sich für die vorliegende Messung (**Abbildung 42**) etwas schwierig, da die ATI-Peaks nicht so deutlich zu erkennen sind, wie es in beispielsweise **Abbildung 24** der Fall war. Die Positionen der verwendeten ATI-Peaks sind in durch schwarze Punkte gekennzeichnet. Aus dem Abstand der einzelnen ATI-Peaks in Pixel^2 (hier 526 Pixel^2) kann nach $E = \text{pixel}^2 \cdot 1.76 \text{ eV} / 526$ die Energieachse berechnet werden. Für Experimente, die mit einer anderen Repellerspannung U_{Repeller} durchgeführt wurden, lässt sich diese Energieachse entsprechend $E = \text{pixel}^2 \cdot 1.76 \text{ eV} / 526 \cdot U_{\text{Repeller}}(\text{Kalibration}) / U_{\text{Repeller}}(\text{Messung})$ reskalieren.

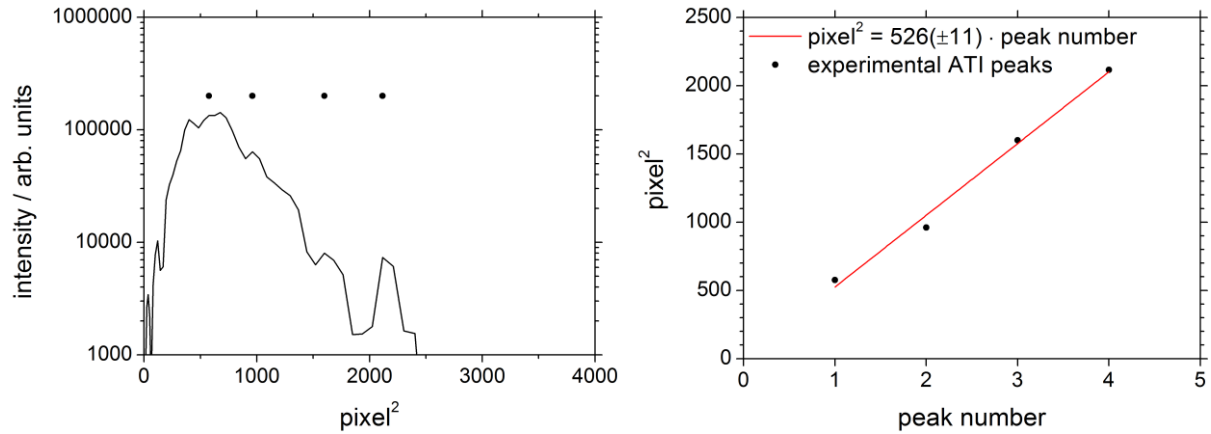


Abbildung 42 Energiekalibration anhand der Xenon ATI-Peaks bei 24 μJ

D^+ , Cl^+ und die entsprechenden Elektronen weisen dieser Kalibration zufolge, die in **Abbildung 43** gezeigten kinetischen Energien auf. Beide Ionensignale zeigen, dass hauptsächlich Ionen mit recht hohen kinetischen Energien entstehen, sodass die D^+ - und Cl^+ -Entstehung aus *bond-softening*, welche zu deutlich niedrigeren Energien führen würde [46], vernachlässigt werden kann [45]. D^+ zeigt eine kinetische Aufspaltung des Signals. Der mittlere Peak liegt bei etwa 7-8 eV, was mit den in [45] veröffentlichten Daten übereinstimmt.

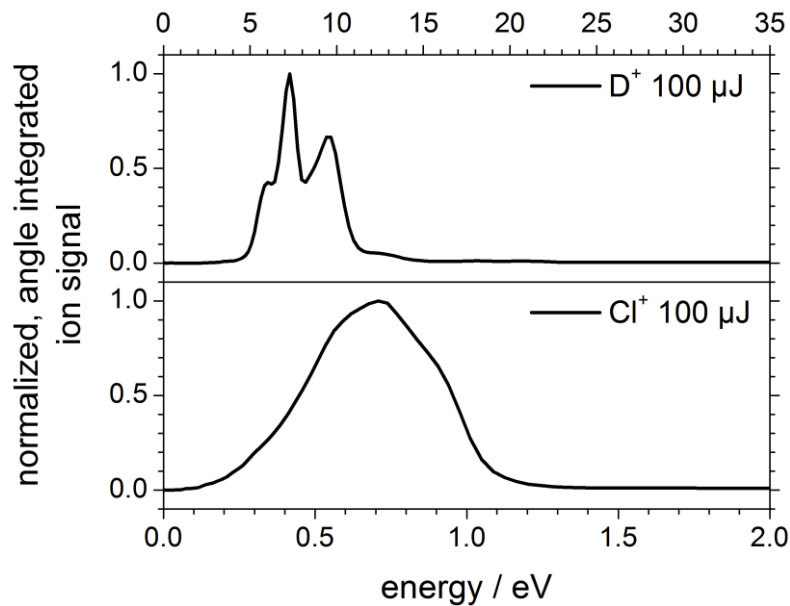


Abbildung 43 normierte, winkelintegrierte Ionensignale von D^+ und Cl^+ in Abhängigkeit der kinetischen Energie

Aus der *cut-off* Energie der Xenon-ATI-Spektren, der sich am besten durch das Abbrechen der Asymmetrie bestimmen lässt (**Abbildung 45**), lässt sich nach **Gleichung 2.45** mit $I_p = 12.1 \text{ eV}$ [105] die Laserintensität bestimmen (**Abbildung 96**). Es werden Laserintensitäten von $6.35 \cdot 10^{13} (\pm 9.45 \cdot 10^{12}) \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (bei 24 μJ) bis $4.47 \cdot 10^{14} (\pm 3.35 \cdot 10^{13}) \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (bei 160 μJ) erreicht.

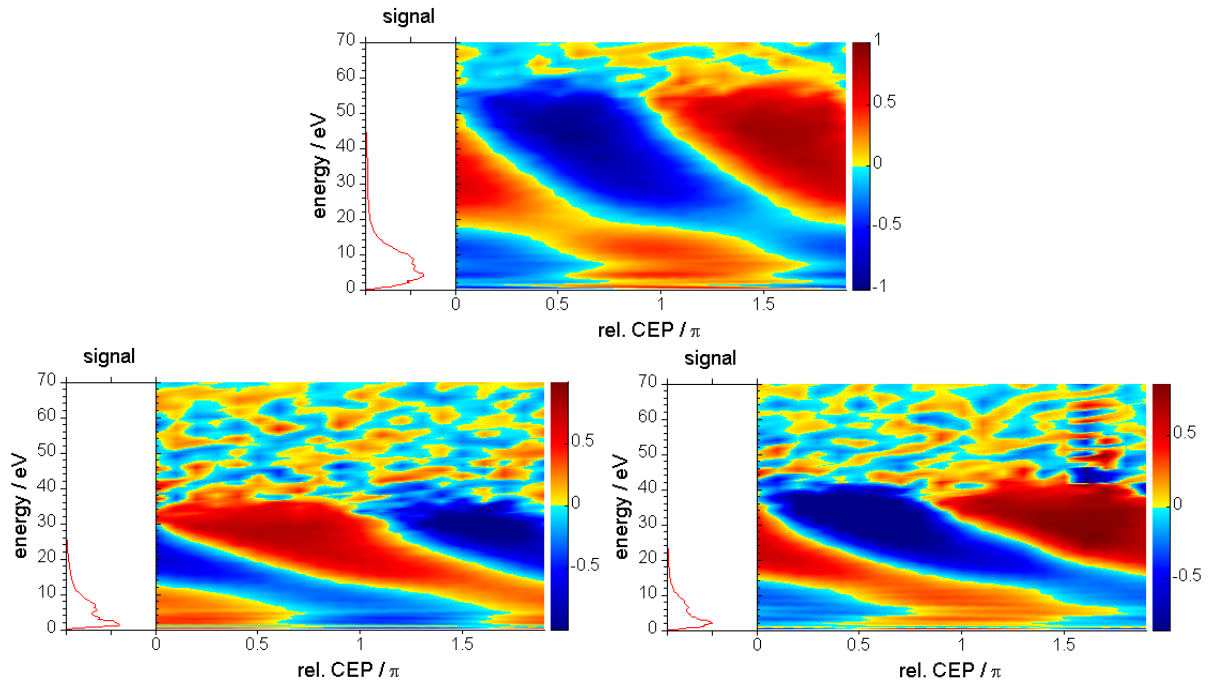


Abbildung 44 oben: Asymmetrieparameter der Xenon-Elektronen (40 μJ) für die Einstellungen der Experimente für D^+ und die DCI-Elektronen, unten: Asymmetrieparameter der Xenon-Elektronen (24 μJ und 27 μJ) für die Einstellungen der Experimente für Cl^+ -Experimente (links: Cl^+ bei 50 μJ , rechts Cl^+ bei 100 μJ)

Für die hier vorgestellten DCI-Experimente wurde die CEP nicht stabilisiert, stattdessen wurde sie parallel mit einem Stereo-ATI-Detektor bestimmt. Dabei werden die einzelnen *single-shot*-DCI-Ergebnisse zunächst relativen CEP-Intervallen zugeordnet und innerhalb dieser Intervalle gemittelt. Die Intervallgröße beträgt ($18^\circ = 0.1\pi$). Weiterhin wurden für jede Experimenteinstellung CEP-abhängige Xenon-ATI-Daten erstellt. Aus diesen Daten kann im Prinzip durch den Vergleich mit theoretischen Daten die absolute CEP ermittelt werden.[106]

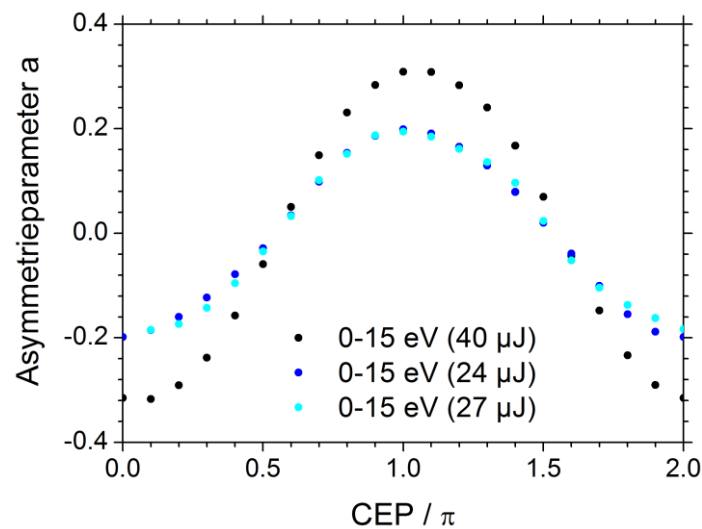


Abbildung 45 Vergleichbare, relative CEP-Achsen für Xenon-Elektronen-Asymmetrieparameter im Energiebereich von 0 - 15 eV

Hier wird jedoch nur die relative CEP angepasst, sodass diese für alle Experimenteinstellungen die gleiche ist und so die D^+ - und die DCl-Elektronen-Experimente mit den Cl^+ -Experimenten, welche bei anderen Einstellungen aufgenommen wurden, verglichen werden können.

Dazu wird zunächst für alle relevanten Xenon-Daten der Asymmetrieparameter a berechnet (**Abbildung 44**). Dieser wird über den Energiebereich von 0 - 15 eV integriert und gegen die CEP-Achse so verschoben, dass der Verlauf des Asymmetrieparameters für alle Messungen dieselbe relative CEP-Abhängigkeit zeigt (**Abbildung 45**). Diese relativen CEP-Achsen werden entsprechend der Einstellungen auf die jeweiligen anderen Experimente übertragen.

4 Auswertung

In der Auswertung der Ergebnisse werden zunächst die TOF-MS-Spektren der TOF- sowie der CMI-Experimente an Ethan gezeigt und diskutiert. Anschließend werden die Erkenntnisse aus den CMI-Experimenten vor allem bezüglich der H_3^+ -Bildung vorgestellt, bevor zu den Kontrollexperimenten übergegangen wird. Die Kontrollexperimente gliedern sich in mehrere Teile. Zunächst wird der systematische Einfluss der höheren Terme der spektralen Phase (α , β) auf die Ionisation und Dissoziation von Ethan verdeutlicht, bevor die gesamte spektrale Phase mithilfe eines genetischen Algorithmus für verschiedene Ionenausbeuten oder Ionenausbeutenverhältnisse optimiert wird.

Den abschließenden Teil bildet die Betrachtung zum Einfluss der CEP auf die Ionisation und Dissoziation von DCl. Dabei wird die von der Intensität abhängige Winkelverteilung der D^+ und die CEP-Abhängigkeit der D^+ , Cl^+ und Elektronen-Entstehung beleuchtet.

4.1 TOF-MS-Spektren von Ethan

Zunächst werden in **Abbildung 46** die TOF-MS-Spektren des Ethans für ähnliche Pulslängen und $I_{P,Focus}$ für den TOF- (Marburg) und den CMI-Aufbau (Tokyo) vorgestellt. Die Auflösung und Peakform ist von den Parametern der TOF-MS abhängig und unterscheidet sich daher.

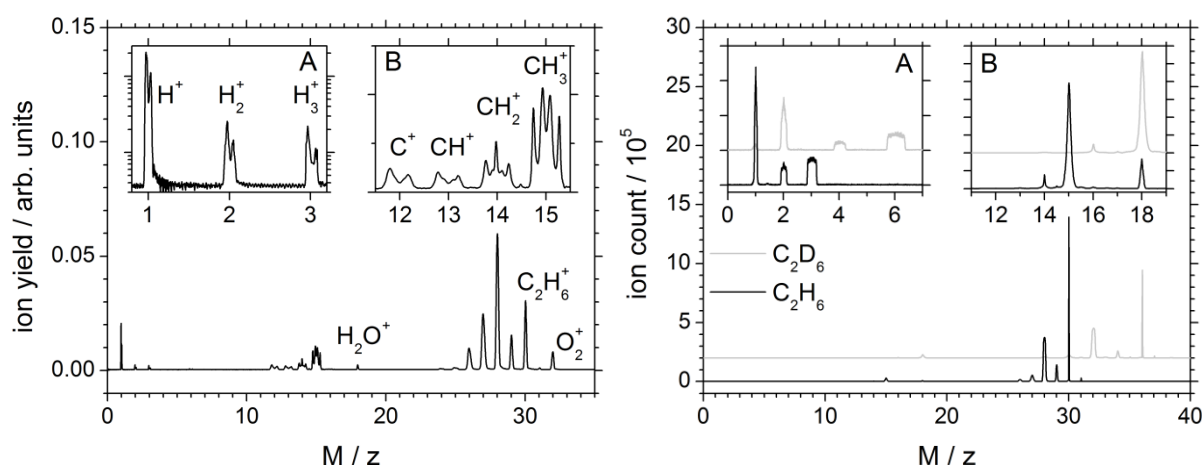


Abbildung 46 TOF-MS-Spektren von Ethan; (links) TOF-Experiment, 45 fs, $1.6 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (46 μJ), $6.0 \cdot 10^{-6}$ mbar; Vergrößerung A: H_n^+ -Gruppe (logarithmische Skala), Vergrößerung B: CH_n^+ -Gruppe; (rechts) CMI-Experiment, C_2H_6 und C_2D_6 , 40 fs, $1.0 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (9.0 μJ); Vergrößerung A: H_n^+ -Gruppe (Skalenteil 0.005), Vergrößerung B: CH_n^+ -Gruppe (Skalenteil 0.05)

Beiden Varianten gemein ist jedoch, dass es neben $C_2H_6^+$, dem Mutterion (engl. *parent ion*), im Wesentlichen drei Gruppen von Fragmentationen (engl. *daughter ions*) gibt. Bei $M/z = 1-3$ ist die H_n^+ -Gruppe (mit $n = 1-3$) zu finden, während bei $M/z = 12-15$ die CH_n^+ -Gruppe (mit $n = 0-3$)

und bei $M/z = 24-30$ die $C_2H_n^+$ -Gruppe (mit $n = 0-6$) zu sehen ist. Zudem sind, Signale die von Wasser ($M/z = 18$) und Stickstoff ($M/z = 32$) als Restgasen stammen, zu sehen. Dies wirkt sich jedoch nicht auf die Auswertung aus.

Die Fragmentierung, vor allem in die leichteren Fragmentionen ($M/z \leq 15$), ist im TOF-Experiment deutlich ausgeprägter als im CMI-Experiment, was auf die höhere Intensität zurückgeführt werden kann. Für eben diese Fragmentionen sowie für C^+ und CH^+ kann auch der in **2.3 Flugzeitmassenspektrometer** beschriebene Diskriminierungseffekt festgestellt werden. Das komplexe Aufspaltungsmuster in unterschiedliche Vorläufer- und Rückläuferpeaks für CH_2^+ oder CH_3^+ weist auf die Entstehung dieser Ionen aus verschiedenen Reaktionskanälen hin. Jeweils die inneren und die äußeren Peaks eines Signals gehören zu Ionen mit der gleichen KE. Das heißt, die Ionen werden durch mindestens zwei verschiedene Reaktionskanäle gebildet, die jeweils zu unterschiedlichen Anfangsenergien führen. Auf Grund der deutlich größeren Detektorfläche im CMI-Experiment können trotz kleineren Feldern alle entstehenden Ionen eingesammelt werden, sodass es nicht zu Diskriminierungsmustern kommt. Somit kann bestätigt werden, dass das H_3^+ -Signal tatsächlich annähernd einen Rechteckpeak darstellt, wie bereits in [32] aufgrund der steilen Signalflanken angenommen wurde und somit aus nur einem Reaktionskanal entsteht. Die Δ -Form des H_2^+ -Peaks lässt vermuten, dass diese Ionen aus zwei verschiedenen Reaktionskanälen kommen. Die Ionen eines dieser Reaktionskanäle haben möglicherweise eine monoenergetische Energieverteilung, die ein rechteckiges TOF-Signal bildet, während die Ionen des anderen Kanals eine thermische Energieverteilung haben, was ein GAUSS-förmiges TOF-Signal verursacht.

In **Abbildung 46** (rechts) ist in grau ebenfalls das TOF-MS-Spektrum von d_6 -Ethan dargestellt. Wie zu erwarten, zeigt dies ein dem Ethan sehr ähnliches Fragmentationsmuster, das entsprechend zu höheren M/z verschoben ist. Die detektierte Ionenanzahl (engl. *ion count*) ist etwas geringer. Dies lässt sich mit der etwas geringeren Nullpunktenergie einer C-D-Bindung im Gegensatz zu der einer C-H-Bindung und der damit verbundenen höheren Dissoziationsenergie begründen.

Für d_3 -Ethan ist das Fragmentationsmuster deutlich komplexer. Auch lassen sich die Peaks im TOF-MS-Spektrum (**Abbildung 47**) nicht immer einer einzigen Ionensorte zuordnen.

Zur Übersicht sind die wichtigsten Ionensorten in **Abbildung 47** beschriftet und alle auftretenden M/z in **Tabelle 12** zugeordnet. Insbesondere die Doppeldeutigkeit für $M/z = 3$ oder 4 ist ungünstig, da dort jeweils eine $(H,D)_2^+$ - und eine $(H,D)_3^+$ -Spezies auftauchen; jedoch sind die Zuordnungen für $M/z = 5$ oder 6 eindeutig, insofern die Anwesenheit von C^{2+} ausgeschlossen werden kann. Da C_2H_6 unter gleichen Bedingungen (**Abbildung 47**, rechts in grau) kein C^{2+} bildet,

kann dies auch für $C_2H_3D_3$ angenommen werden. Für das TOF-Experiment wurde unter den angegebenen Bedingung die C^{2+} -Bildung aus C_2H_6 ebenfalls ausgeschlossen (nicht dargestellt).

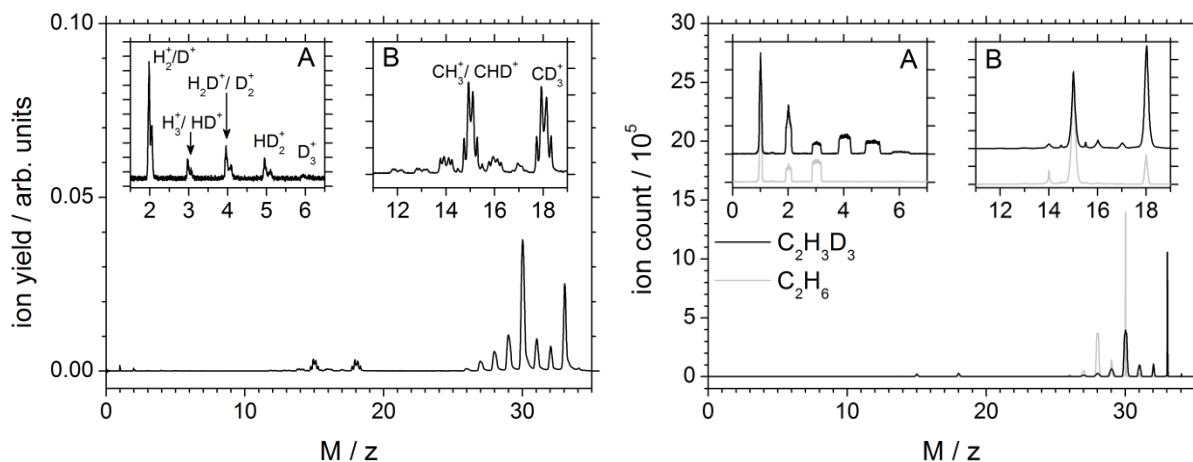


Abbildung 47 TOF-MS-Spektren von d_3 -Ethan; (links) TOF-Experiment, 45 fs, $5.3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (15 μJ), $3.0 \cdot 10^{-5}$ mbar; Vergrößerung A: H_n^+ -Gruppe (logarithmische Skala), Vergrößerung B: CH_n^+ -Gruppe; (rechts) CMI-Experiment, 40 fs, $1.0 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (9.0 μJ); Vergrößerung A: $H_nD_m^+$ -Gruppe (Skalenteil: 0.005), Vergrößerung B: $CH_nD_m^+$ -Gruppe (Skalenteil: 0.05)

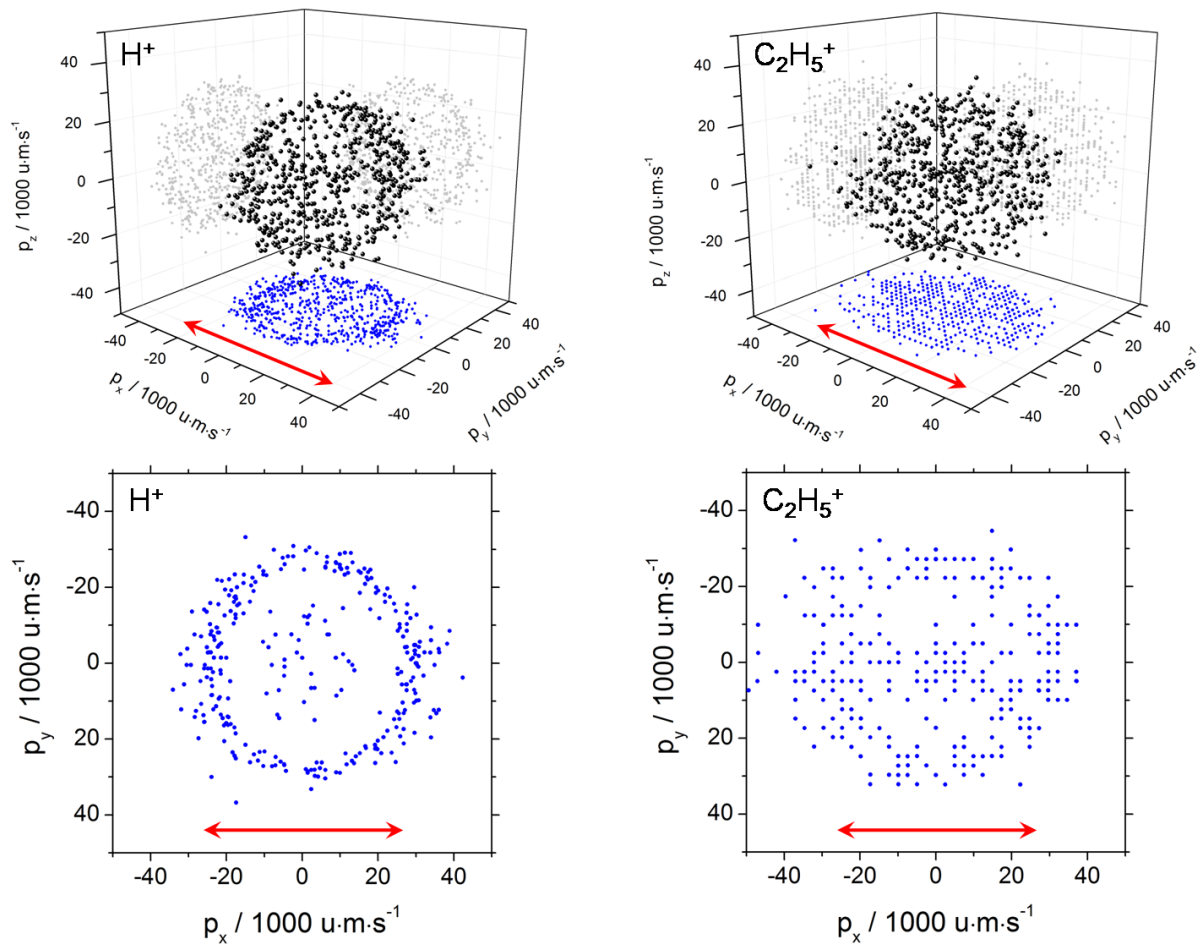
Auffällig ist, dass für die M/z bei denen die gemischten $(H,D)_3^+$ -Spezies zu erwarten sind ($M/z = 4$ v 5), deutlich mehr Ionen detektiert werden, als für M/z bei denen die isotopenreinen Spezies H_3^+ ($M/z = 3$) und D_3^+ ($M/z = 6$) auftreten. Anhand der Signale für HD_2^+ und D_3^+ , die keiner Doppeldeutigkeit unterliegen, kann somit schon aus dem TOF-Spektrum geschlossen werden, dass die H- beziehungsweise D-Migration ein wichtiger Schritt in der $(H,D)_3^+$ -Bildung ist.

M/z Ionen	M/z Ionen	M/z Ionen
1 H^+	12 C^+	24 C_2^+
2 H_2^+ D^+	13 CH^+	25 C_2H^+
3 H_3^+ HD^+	14 CH_2^+ CD^+	26 $C_2H_2^+$ C_2D^+
4 H_2D^+ D_2^+	15 CH_3^+ CHD^+	27 $C_2H_3^+$ C_2HD^+
5 HD_2^+	16 CH_2D^+ CD_2^+	28 $C_2H_2D^+$ $C_2D_2^+$
6 D_3^+	17 CHD_2^+	29 $C_2H_3D^+$ $C_2HD_2^+$
	18 CD_3^+	30 $C_2H_2D_2^+$ $C_2D_3^+$
		31 $C_2HD_3^+$
		32 $C_2H_2D_3^+$
		33 $C_2H_3D_3^+$

Tabelle 12 TOF-MS-Peaks des d_3 -Ethan

4.2 Koinzidenz-Betrachtungen

Für die CMI-Experimente wurde nicht nur die Ankunftszeit des jeweiligen Ions am Detektor sondern außerdem der Auftreffort bestimmt. Nach **Gleichung 2.58** kann daraus der Impuls der detektierten Ionen berechnet werden. Durch den Vergleich der Impulse zweier Ionen, die durch den gleichen Laserpuls erzeugt wurden, kann festgestellt werden, ob sie durch den Zerfall eines gemeinsamen *precursor ion* entstanden sind. Dies ist der Fall, wenn die Impulse betragsgleich sind, aber in entgegengesetzte Richtungen weisen. Es wird dann von *momentum matched events* (engl. für Events mit zusammenpassenden Impulsen; MME) gesprochen. In **Abbildung 48** sind die Impulse aller MME des Zerfalls von $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ in H^+ und C_2H_5^+ für die Ionisation mit einem 40 fs-Laserpuls dargestellt.



**Abbildung 48 MME der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_5^+$, für $\text{FWHM}_t = 40 \text{ fs}$;
oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts
($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u.m.s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u.m.s}^{-1}$) auf die x,y-Ebene; Laserpolarisationsrichtung (rot)**

Der rote Pfeil stellt jeweils die Laserpolarisation dar. Auf Grund der Abbildungsbedingungen des TOF-MS werden die leichteren Ionen (H^+ , H_2^+ , H_3^+ usw.) räumlich deutlich besser aufgelöst als die schweren Ionen (C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ usw.). Dies ist in den Impulsdarstellungen zu erkennen.

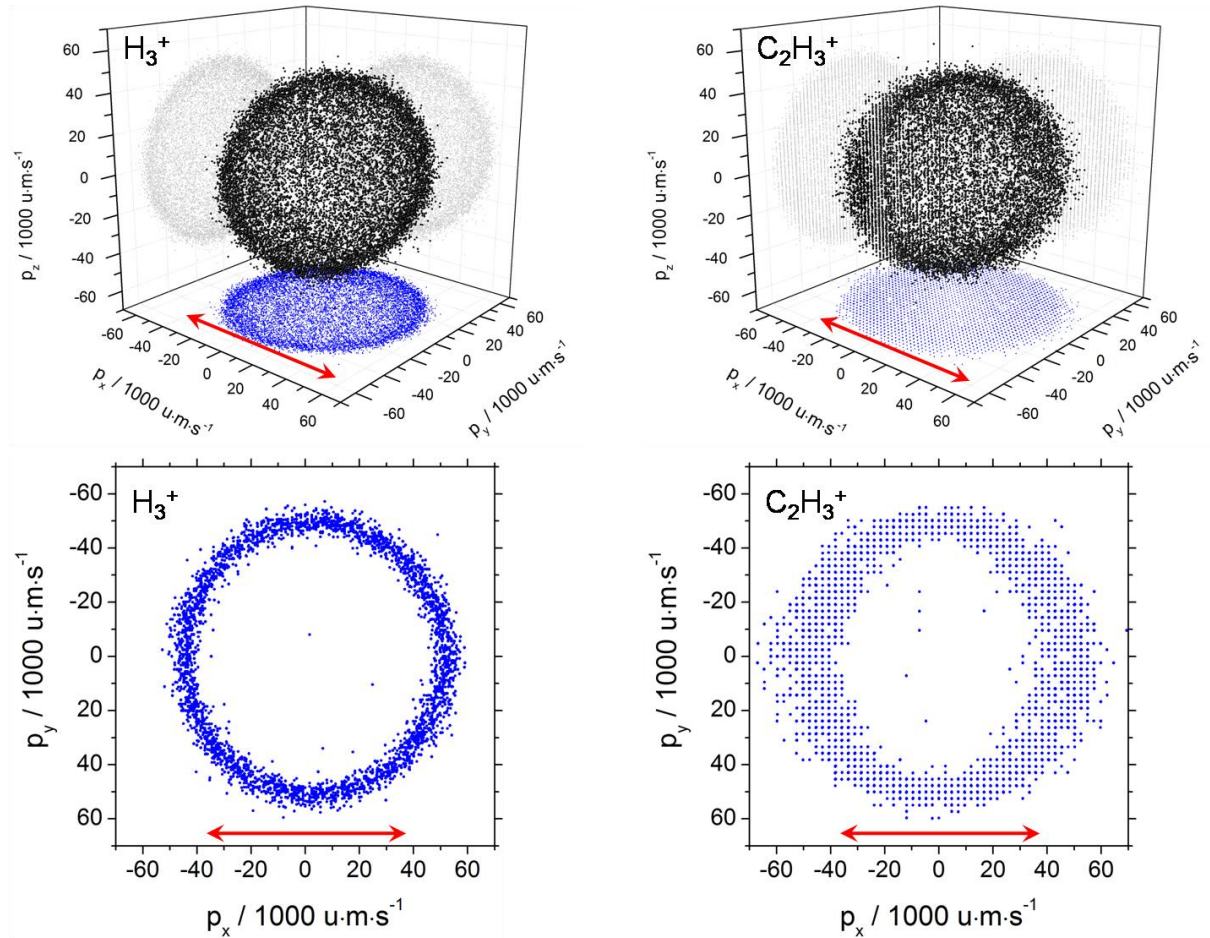
Oben ist der dreidimensionale Impuls der Ionen dargestellt, während unten die Projektion eines Ausschnitts ($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die xy-Ebene abgebildet ist.

Aus der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_5^+$ werden Ionen mit Geschwindigkeitsvektoren in alle Raumrichtungen gebildet, wobei es einen leichten Vorzug parallel zur Laserpolarisation zu geben scheint, wie er auch in [107] berichtet wird. Bezogen auf die Gesamtmenge der detektierten H^+ $N(\text{H}^+) \approx 63600$ unter denselben Bedingungen ist die Anzahl der MME mit $N_{\text{MME}}(\text{H}^+) = 620$ sehr gering ($N_{\text{MME}}(\text{H}^+) / N(\text{H}^+) \approx 0.01$). Der Großteil des H^+ scheint also durch einen anderen Reaktionskanal gebildet zu werden. Die recht hohe kinetische Energie von ca. 4 eV, die bei der Entstehung des H^+ freigesetzt wird (vgl. **Abbildung 50**) weist darauf hin, dass dieses nicht durch den Zerfall eines Monokation sondern durch eine COULOMB-Explosion entsteht. Laut [30] entsteht H^+ hauptsächlich durch den $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ -Zerfall in C_2H_3^+ , H_2 und H^+ . Dabei ist der konsekutive Mechanismus, bei dem sich zuerst H_2 absplattet und dann das verbliebene $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ in $\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_3^+$ zerfällt, gegenüber dem ebenfalls vorstellbaren konzertierten Prozess ($\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3^+$) und dem konsekutivem Mechanismus mit vorausgehender H^+ -Absplattung und anschließendem $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$ -Zerfall ($\rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_3^{2+}$) als der wahrscheinlichste anzunehmen.[30] Dissoziation in zwei geladene und ein ungeladenes Teilchen ist jedoch mit der CMI-Methode nicht direkt nachzuweisen, da das ungeladene Teilchen nicht detektiert wird.

Für den Zerfall des $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ in H_2^+ und C_2H_4^+ ergibt sich ein sehr ähnliches Bild (**Abbildung 97**, S.139). Es werden ebenfalls nur wenige MME (ca. 7 %) bezogen auf $N(\text{H}_2^+) \approx 17700$ gefunden.

Aus der Projektion wird ersichtlich, dass die Impulsfigur in der Hauptsache eine Hohlkugel darstellt, was einer monoenergetischen Energieverteilung entspricht. Jedoch befinden sich auch einige MME im Inneren dieser Hohlkugel. Diese sind auf eine zufällige Impulsübereinstimmung zweier unabhängiger Ionen zurückzuführen, die durch die geringe Impulsauflösung für kleine Impulse schwerer Massen begünstigt wird. Diese falschen Koinzidenzereignisse (engl *false coincidence events*, FCE) lassen sich im Prinzip durch sehr geringe Gesamteventraten reduzieren, welche jedoch einer schnellen Datenakquisition entgegenstehen. Eine statistische Methode zur Abschätzung dieser FCE findet sich in [107].

Für den Reaktionskanal $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_3^+$ werden unter gleichen Bedingungen mit $N_{\text{MME}}(\text{H}_3^+) \approx 14100$ von $N(\text{H}_3^+) \approx 32800$ deutlich mehr ($N_{\text{MME}}(\text{H}_3^+) / N(\text{H}_3^+) \approx 0.43$) MME (**Abbildung 49**), gefunden als für den H^+ -Reaktionskanal. Da die Detektoreffizienz nur ca. 60% beträgt, muss davon ausgegangen werden, dass nicht für alle detektierten Ionen das entsprechende Partnerion ebenfalls detektiert wurde. Berücksichtigt man dies, so erscheint der untersuchte Reaktionskanal unter diesen Bedingungen als der einzig relevante, welcher zu H_3^+ -Bildung führt.



**Abbildung 49 MME der Reaktion $C_2H_6^+ \rightarrow H_3^+ + C_2H_3^+$, für $FWHM_t = 40 \text{ fs}$;
oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts
($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) auf die x,y-Ebene; Laserpolarisationsrichtung (rot)**

Die Verteilung der Impulsvektoren ist anisotrop. Das spricht dafür, dass die Lebensdauer des $C_2H_6^{2+}$ deutlich länger ist als die Zeit für eine vollständige Rotation des *precursor ion* ($\approx 1.6 \text{ ps}$). [107] Die Anzahl der FCE ist für das H_3^+ im Gegensatz zum H^+ verhältnismäßig gering. Die Impulsverteilungen, die aus der Ionisation und Dissoziation des C_2D_6 erhalten wurden, entsprechen im Wesentlichen denen des C_2H_6 und sind im Anhang aufgeführt.

Aus dem Impuls der Ionen kann ihre kinetische Energie berechnet werden. Die gesamte kinetische Energie, die beim Zerfall des *precursor ion* in die Fragmentionen übertragen wird (engl. *kinetic energy release*; KER), ist sowohl für die Zerfallskanäle des $C_2H_6^{2+}$ als auch für die des $C_2D_6^{2+}$ in **Abbildung 50** dargestellt. Wie bei dem Zerfall eines doppelt geladenen *precursor ion* zu erwarten, beträgt die KER mehrere Elektronenvolt. Weiterhin ist die KER für alle Zerfallskanäle annähernd 4-5 eV, was für $C_2H_6^{2+} \rightarrow H_3^+ + C_2H_3^+$ mit bereits publizierten Ergebnissen [32, 107] übereinstimmt. Zur Unterscheidung der für dasselbe M/z-Verhältnis auftretende $(H,D)_2^+$ - und $(H,D)_3^+$ -Spezies, die bei der Dissoziation von $C_2H_3D_3^{2+}$ entstehen, eignet sich die Betrachtung der kinetischen Energie allerdings nicht.

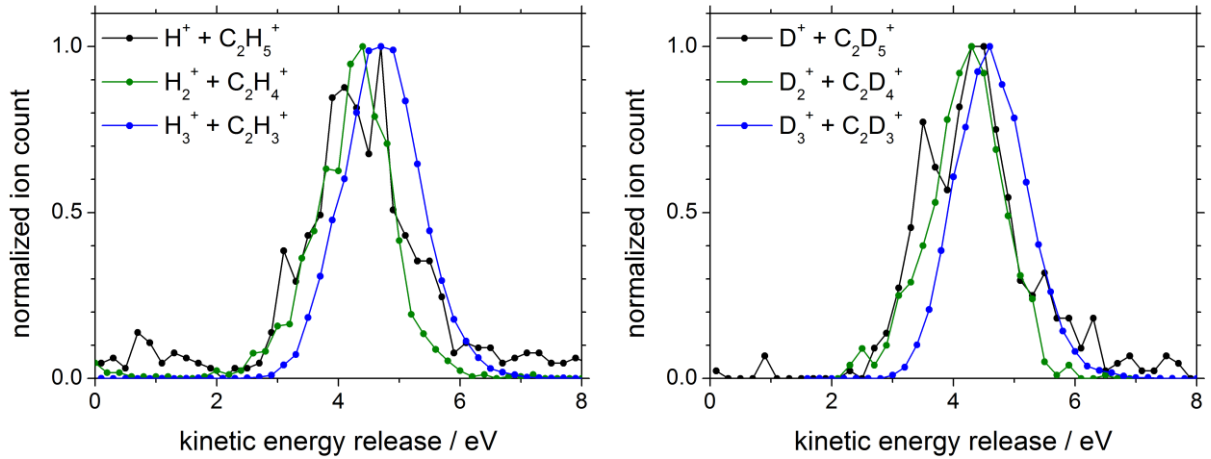


Abbildung 50 Gesamte in die angegebenen Ionen freigesetzte kinetische Energie aus dem Zerfall von $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ oder $\text{C}_2\text{D}_6^{2+}$

Wie bereits in **Abbildung 47** gezeigt, entstehen durch die $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3^{2+}$ -Dissoziation Ionen für alle M/z mit $1 \leq M/z \leq 6$. Die Impulsfiguren dieser Ionen für die MME mit dem entsprechenden Partnerion sind in **Abbildung 51** dargestellt. Für $M/z = 1 \wedge 2$ werden, wie nach den C_2H_6^- -Experimenten zu erwarten, nur wenige MME ($N_{\text{MME}}(\text{H}^+)/N(\text{H}^+) = 0.011$ für $M/z = 1$ und $N_{\text{MME}}(\text{D}^+/\text{H}_2^+)/N(\text{D}^+/\text{H}_2^+) = 0.015$ für $M/z = 2$) gefunden, da H^+ , D^+ und H_2^+ vorrangig aus anderen Reaktionskanälen entstehen. Für Signale mit $M/z = 4 \wedge 5$, an denen $\text{H}_{3-n}\text{D}_n^+$ beteiligt sein kann, werden deutlich mehr MME gefunden. Entsprechend der deutlich größeren TOF-Signale bei $M/z = 4 \wedge 5$ im Vergleich zu denen bei $M/z = 3 \wedge 6$, werden auch in der Impulsauswertung die meisten MME für $M/z = 4 \wedge 5$ gefunden.

Die MME der $M/z = 3 - 6$ stehen dabei in einem Verhältnis von $N_{\text{MME}}(\text{HD}^+/\text{H}_3^+) : N_{\text{MME}}(\text{D}_2^+/\text{H}_2\text{D}^+) : N_{\text{MME}}(\text{HD}_2^+) : N_{\text{MME}}(\text{D}_3^+) = 2.2 : 8.0 : 7.5 : 1.0$. In Anteilen an 100 ausgedrückt, entspricht das $11.8 : 42.8 : 40.1 : 5.4$. Werden die FCE statistisch herausgerechnet und der $(\text{H,D})_2^+$ -Anteil der $M/z = 4 \wedge 5$ berücksichtigt, so ergibt sich für die echten Koinzidenzereignisse (engl. *true coincidence events*; TC) ein Verhältnis von $N_{\text{TC}}(\text{H}_3^+) : N_{\text{TC}}(\text{H}_2\text{D}^+) : N_{\text{TC}}(\text{HD}_2^+) : N_{\text{TC}}(\text{D}_3^+) = 6.48^{+9.78}_{-6.48} : 43.9 \pm 34.6 : 43.7 \pm 0.5 : 5.87 \pm 0.18$. [107]

Die H- beziehungsweise D-Migration ist somit für den $(\text{H,D})_3^+$ -Reaktionskanal von großer Bedeutung. Dieses Ergebnis ist gut vereinbar mit dem berechneten Reaktionspfad (**Abbildung 1**) der ebenfalls eine H-Migration vorsieht, um den stabilsten Zustand des *precursor ion*, das $\text{CH}_4\text{CH}_2^{2+}$, zu erreichen.

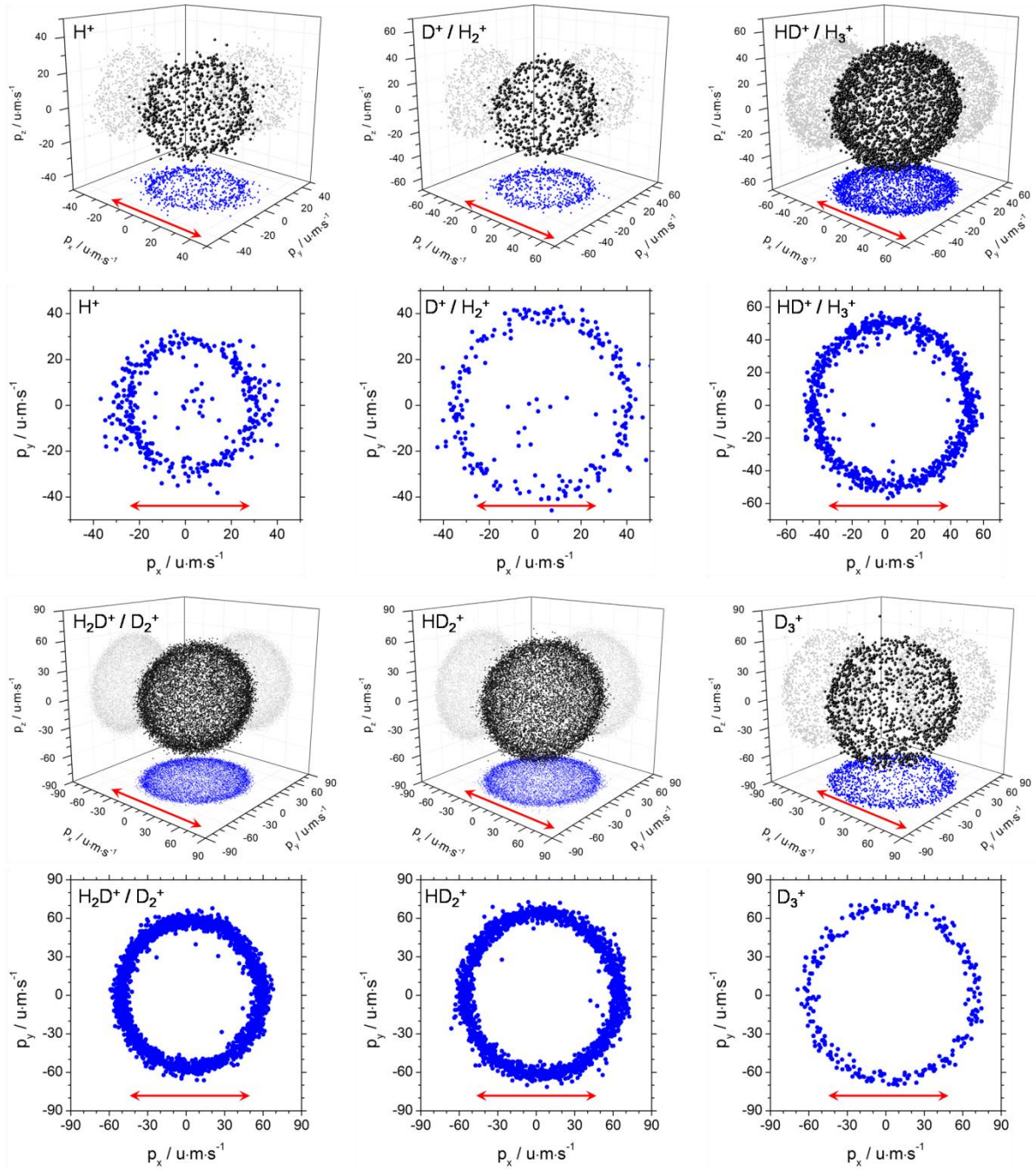


Abbildung 51 MME des Zerfalls von $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3^{2+} \rightarrow \text{H}_{3-n}\text{D}_n^+ + \text{C}_2\text{H}_n\text{D}_{3-n}^+$ ($n = 0-3$), für $\text{FWHM}_t = 40$ fs; oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts ($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die x,y-Ebene; Laserpolarisationsrichtung (rot)

Ähnliche Ergebnisse werden für Pulse mit gleicher Spitzenintensität aber größerer FWHM_t erhalten (**Tabelle 13**). Das Verhältnis für die Bildung der $(\text{H,D})_3^+$ scheint von der Pulsdauer nahezu unabhängig zu sein. Weiterhin ist das Verhältnis, in dem die $(\text{H,D})_3^+$ gebildet werden, sehr nahe an dem statistischen Verhältnis von $N_{\text{stat}}(\text{H}_3^+) : N_{\text{stat}}(\text{H}_2\text{D}^+) : N_{\text{stat}}(\text{HD}_2^+) : N_{\text{stat}}(\text{D}_3^+) = 1 : 9 : 9 : 1 = 5 : 45 : 45 : 5$. [107] Das statistische Verhältnis ergibt sich dabei aus allen möglichen Übergangszuständen, die durch H/D-Migration entstehen können. Von diesen führt jeweils einer zu dem isotoopenreinen H_3^+ oder D_3^+ und

jeweils neun zu den gemischten Spezies H_2D^+ oder HD_2^+ . Eine Abbildung aller möglichen Übergangszustände findet sich in [107].

Δt (fs)	H_3^+	H_2D^+	HD_2^+	D_3^+
120	8.01 ± 1.20	43.0 ± 5.4	43.1 ± 0.3	5.89 ± 0.10
80	6.54 ± 3.78	43.7 ± 12.9	43.8 ± 0.3	5.99 ± 0.11
40	$6.48^{+9.78}_{-6.48}$	43.9 ± 34.6	43.7 ± 0.5	5.87 ± 0.18

Tabelle 13 $N_{\text{TC}}(\text{H}_3^+) : N_{\text{TC}}(\text{H}_2\text{D}^+) : N_{\text{TC}}(\text{HD}_2^+) : N_{\text{TC}}(\text{D}_3^+)$ für verschiedene FWHM_t [107]

Die KER der einzelnen Reaktionskanäle ist in **Abbildung 52** dargestellt. Sie ist für alle Reaktionskanäle ähnlich und liegt in der Größenordnung von 4-5 eV.

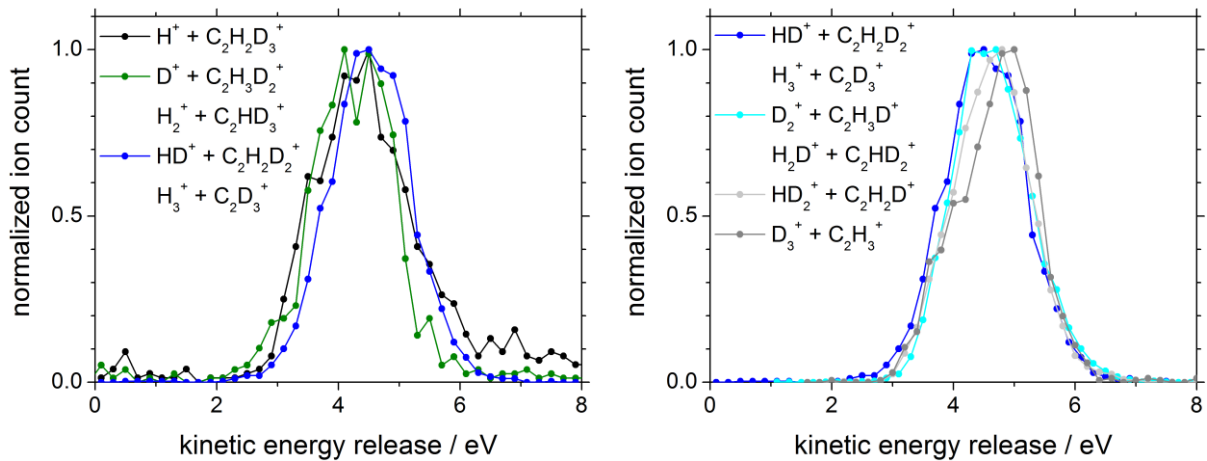


Abbildung 52 Gesamte in die angegebenen Ionen freigesetzte kinetische Energie aus dem Zerfall von $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3^{2+}$

Die CMI-Experimente zeigen, dass das H_3^+ zusammen mit dem C_2H_3^+ und einem KER von 4-5 eV aus dem selben *precursor ion* gebildet wird. Ebenfalls aus dem doppelt geladenen $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ entstehen H^+ und H_2^+ . Für das H_3^+ ist der Übergangszustand langlebig genug um eine volle Rotation zu vollziehen, sodass die H_3^+ -Bildung unabhängig von der Polarisation des Lasers ist. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass es im Verlauf der H_3^+ -Bildung zu einer nahezu statistischen H-Migration kommt und alle möglichen $(\text{H,D})_3^+$ -Spezies auftreten. Nach dem somit verbesserten Verständnis der ablaufenden Reaktionen ist der nächste Schritt die Kontrolle der Ionisation und Dissoziation von Ethan. Dies ist nicht nur von Interesse, um die Produktausbeute eines Reaktionskanals zu optimieren oder zu unterdrücken. Aus der Art der Kontrollparameter können außerdem Informationen über die Ionisation und Dissoziation gewonnen werden, die zum besseren Verständnis dieser Prozesse führen und so wiederum zur verbesserten Kontrolle eingesetzt werden können.

4.3 Einfluss der spektralen Phase

Der in dieser Arbeit hauptsächlich betrachtete Kontrollparameter ist die spektrale Phase des Laserpulses. Die folgenden Experimente sind an dem in **3.1.1 Einfluss der spektralen Phase** beschriebenen Aufbau entstanden.

4.3.1 Fragmentationen H^+ und H_3^+

Zunächst wird der Einfluss systematisch variiert quadratischer und kubischer spektraler Phasen untersucht. [108,109] Systematische Phasenvariationen führen zwar möglicherweise nicht zu einem globalen sondern nur zu einem lokalen Maximum in der Ionenausbeute, allerdings ist die physikalische Interpretation einer solchen, systematischen Variation einfacher und der Informationsgewinn unter Umständen größer.

Die berechneten elektrischen Felder und Intensitätsverläufe einiger verwendeter Pulse mit quadratischer Phase sind in **Abbildung 53** gezeigt.

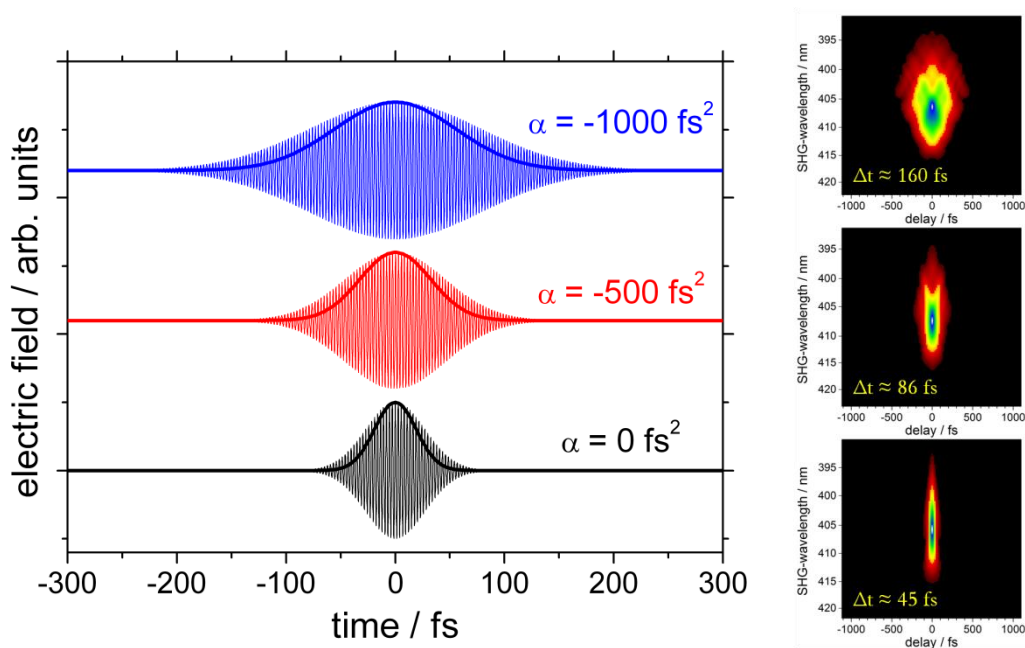


Abbildung 53 Normierte elektrische Felder und Intensitäten und SHG-FROG für Laserpulse mit verschiedenen negativen linearen *chirps* ausgehend von einem transformlimitierten 45 fs-Puls mit einer Zentralwellenlänge von 810 nm [109]

Für die Berechnung wurde von einer Zentralwellenlänge von 810 nm und $\Delta t = 45 \text{ fs}$ für transformlimitierte Pulse ausgegangen. Die zeitliche Verbreiterung der Pulse lässt sich sowohl in den berechneten elektrischen Feldern, als auch in den experimentell ermittelten FROG-Bildern gut erkennen. Dabei ist zu beachten, dass für die berechneten Felder der Anschaulichkeit halber auf die Amplitude normiert wurde. Die gezeigten Pulse weisen somit unterschiedliche

Pulsenergien auf. In den experimentellen SHG-FROG, sowie innerhalb der systematischen Phasenvariationen wurde jedoch die Pulsenergie konstant gehalten, sodass die Amplitude für verbreiterte Pulse kleiner ist, als für die 45 fs-Pulse.

In **Abbildung 54** ist die Ionenausbeute des $C_2H_6^+$, ausgewählter Fragmentionen sowie die Gesamtionenausbeute Y_{all} (exklusive $M/z = 18$ und $M/z = 32$) in Abhängigkeit des linearen *chirp* und der zugehörigen Pulsdauer für die zwei Pulsenergien 15 μJ ($I_{P,Focus} = 5.3 \cdot 10^{13} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ für $\Delta t = 45 \text{ fs}$) und 46 μJ ($I_{P,Focus} = 1.6 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ für $\Delta t = 45 \text{ fs}$) dargestellt.

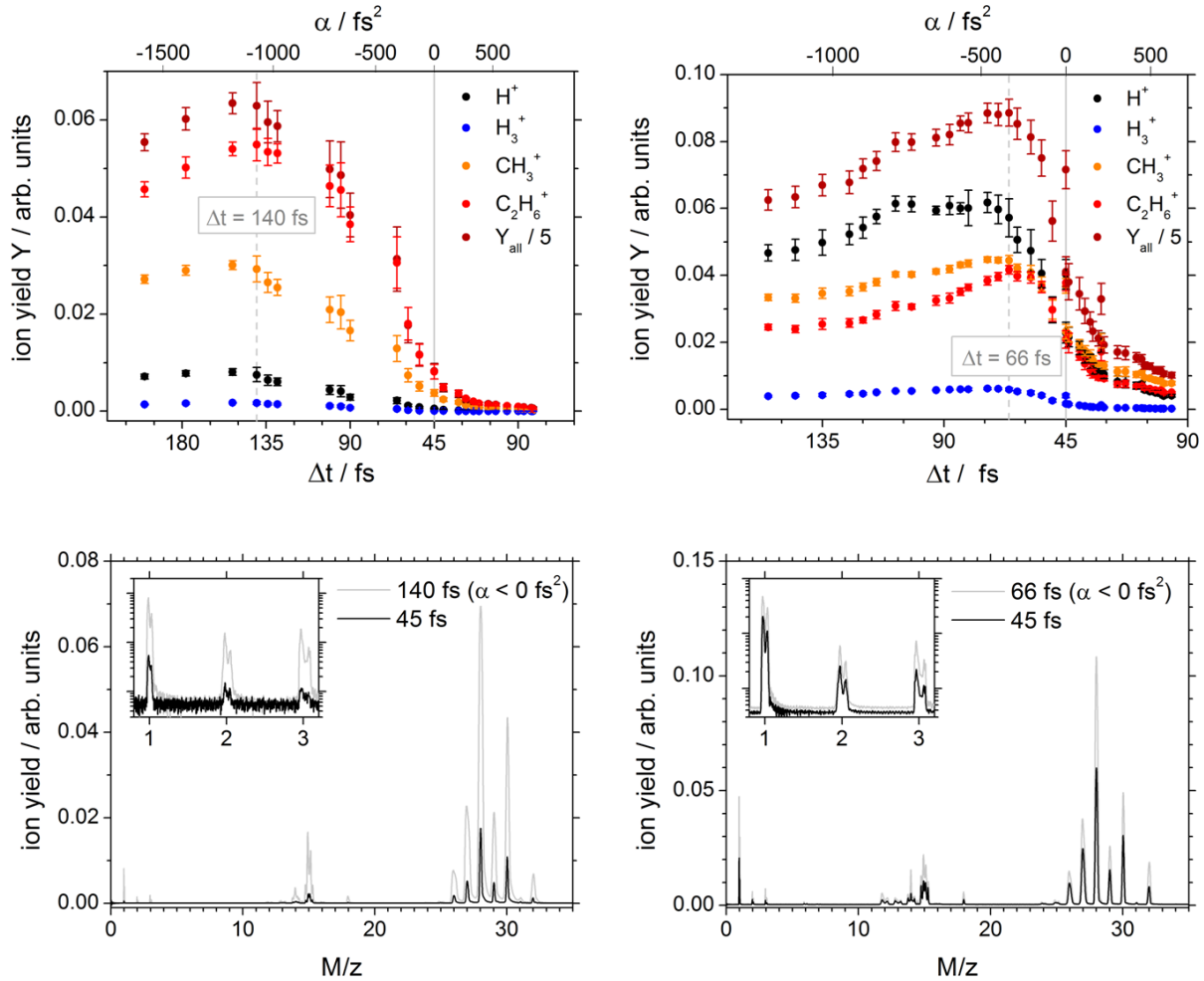


Abbildung 54 oben: Ionenausbeute des Mutterions und ausgewählter Fragmentionen von C_2H_6 in Abhängigkeit des linearen *chirp*-Parameters α beziehungsweise der korrespondierenden $FWHM_t$ für zwei unterschiedliche Pulsenergien (links: 15 μJ und rechts: 46 μJ). [adaptiert nach 108] unten: TOF-Spektren des C_2H_6 für Pulse ohne quadratische Phase und für die negative Phase mit der höchsten $C_2H_6^+$ -Ausbeute

Anders als in bisherigen Arbeiten für Methan[10], Ethanol[11] und verschiedene aromatische Moleküle[12,13], welche im Bereich von 10^{15} - $10^{16} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ durchgeführt wurden, ist die Ionenausbeute des Mutterions hier nicht für den kürzesten Puls maximal. Wie alle anderen Ionenausbeuten zeigt die Ausbeute des Mutterions ein ausgeprägt asymmetrisches Verhalten in Bezug auf das Vorzeichen des *chirp*-Parameters. Für positive lineare *chirps* sind die Ionenausbeuten deutlich kleiner als für Pulse mit $\alpha = 0 \text{ fs}^2$. Sie steigen im Bereich der negativen

linearen *chirps* deutlich, bevor sie nach dem Erreichen eines Maximalwerts wieder absinken. Dieses Verhalten weist auf einen echten *chirp*-Effekt hin und schließt eine reine Abhängigkeit der Ionenausbeute von der Peakintensität und damit von der Pulsdauer aus. Die Steigerung der Ionenausbeute durch den negativen linearen *chirp* wird durch die zusätzlich abgebildeten TOF-Spektren verdeutlicht.

Dass die C_2H_6^+ -Ausbeute ihr Maximum bei $\alpha < 0 \text{ fs}^2$ erreicht, weist daraufhin, dass die Ionisierungseffizienz für $\alpha < 0 \text{ fs}^2$ höher ist als für $\alpha \geq 0 \text{ fs}^2$ und somit über den linearen *chirp*-Parameter kontrolliert werden kann. Auch die Effizienz, mit der das doppelgeladene *precursor ion* $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ gebildet wird, scheint zu steigen, da die Ausbeute des daraus entstehenden H_3^+ für $\alpha < 0 \text{ fs}^2$ ebenfalls ansteigt. Die höchsten Ionenausbeuten werden für eine Pulsenergie von $15 \mu\text{J}$ bei $\alpha < 0 \text{ fs}^2$ und $\Delta t \approx 140 \text{ fs}$ erreicht. Es kann demnach bereits Kontrolle im Ionisationsschritt ausgeübt werden.

Bei einer Pulsenergie von $46 \mu\text{J}$ ist die Fragmentierung im Verhältnis zur Mutterionenausbeute deutlich größer als bei $15 \mu\text{J}$. Es werden mehr H^+ - und CH_3^+ -Fragmente gebildet als C_2H_6^+ , wohin gegen das C_2H_6^+ bei $15 \mu\text{J}$ unter den betrachteten Ionen das am stärksten vertretene ist. Das Verhalten aller Ionenausbeuten bei $46 \mu\text{J}$ ist zwar in Bezug auf die Asymmetrie ähnlich, die Ionenausbeuten sind auch hier für Pulse mit negativem *chirp* am größten, jedoch liegt das Maximum um $\Delta t \approx 66 \text{ fs}$. Der optimale lineare *chirp* ist somit deutlich weniger ausgeprägt.

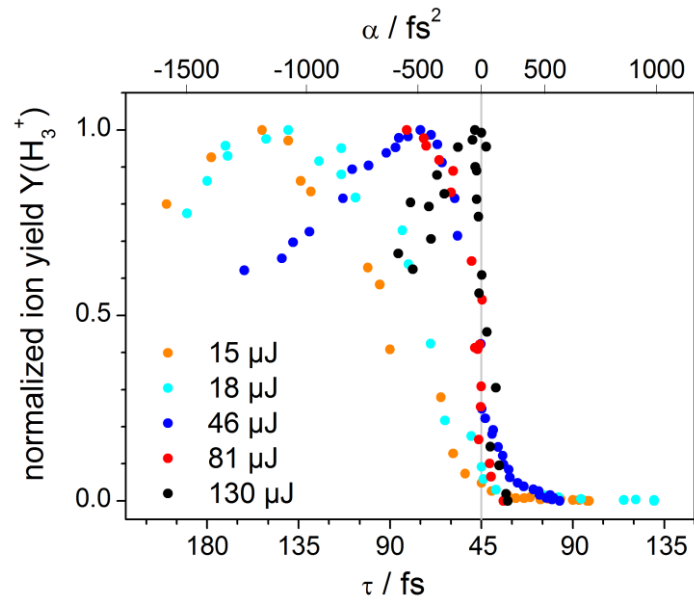


Abbildung 55 *chirp*-Effekt bei H_3^+ für verschiedene Pulsenergien [adaptiert nach 108]

Die Abhängigkeit des *chirp*-Effekts von der Pulsenergie, wie sie sich in **Abbildung 54** andeutet, ist exemplarisch für das H_3^+ in **Abbildung 55** gezeigt. Der *chirp*-Effekt zeigt sich demnach am ausgeprägtesten für kleine Pulsenergien. Mit steigender Pulsenergie verschiebt sich das Maximum der Ionenausbeute zu kleineren *chirp*-Beträgen, bis die Ionenausbeuten schließlich bei ca. $130 \mu\text{J}$

für $\alpha = 0 \text{ fs}^2$ maximal werden. Es sieht demnach so aus, als ob der echte *chirp*-Effekt für hohe Intensitäten von einem Pulsdauer- beziehungsweise einem Intensitätseffekt überlagert wird, für den nur noch der Betrag des *chirp*, aber nicht mehr sein Vorzeichen von Bedeutung ist. Dieselbe Beobachtung lässt sich auch für die anderen Fragmentionen und das Mutterionen machen. Nach diesem Trend wird für Intensitäten, die mit denen in [10,11,12,13,14] vergleichbar sind, auch für Ethan erwartet, dass das Mutterion bei $\alpha = 0 \text{ fs}^2$ maximal ist.

Wie bereits beschrieben, ist die Fragmentierung, welche sich invers zum Verhältnis der Ionenausbeute $Y(\text{C}_2\text{H}_6^+) / Y_{\text{all}}$ verhält, abhängig von der Pulsenergie und bei $46 \mu\text{J}$ deutlich größer als bei $15 \mu\text{J}$. **Abbildung 56** verdeutlicht, dass die Fragmentierung zusätzlich auch abhängig vom linearen *chirp* ist. Für $46 \mu\text{J}$ ist die Fragmentierung am kleinsten für die kürzesten Pulse und nimmt mit steigendem *chirp*-Parameter zu. Diese Zunahme ist für negative *chirp*-Parameter etwas stärker ausgeprägt und stagniert ab $\Delta t \approx 100 \text{ fs}$. Für positive *chirp*-Parameter erreicht $Y(\text{C}_2\text{H}_6^+) / Y_{\text{all}}$ bei $\Delta t \approx 60 \text{ fs}$ ein Minimum, was einem Maximum der Fragmentierung entspricht, bevor diese wieder abnimmt. Für $15 \mu\text{J}$ zeigt sich bei negativen *chirps* ein ähnliches Ergebnis wie bei $46 \mu\text{J}$, bei positiven *chirps* werden die Signale jedoch sehr klein und die Fehlerbalken dementsprechend so groß, dass sich keine verlässliche Aussage über die *chirp*-Abhängigkeit treffen lässt.

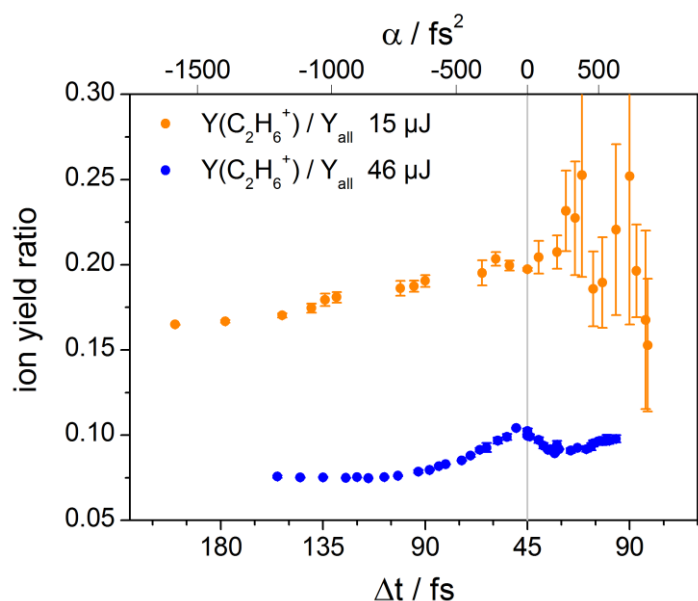


Abbildung 56 Verhältnis der Ionenausbeute von C_2H_6^+ zur Gesamtionenausbeute (exklusive $M/z = 18$ und $M/z = 32$) [adaptiert nach 108]

Die Entwicklung der Fragmentierung für negativen und positiven linearen *chirp* erscheint hinreichend ähnlich, um auf einen starken Einfluss der Pulsdauer hinzudeuten, der eventuell von einem echten *chirp*-Effekt überlagert wird.

Für die Abhängigkeit einer Ionenausbeute vom *chirp*-Parameter spielen, der bisherigen Betrachtung folgend, verschiedene Effekte eine Rolle: Zum einen die Ionisierungseffizienz,

welche stark *chirp*-abhängig ist, zum anderen die Fragmentierung, welche in erster Näherung von der Pulsdauer abhängig zu sein scheint, jedoch einen gewissen *chirp*-Effekt erkennen lässt. Beide Effekte führen mit zunehmendem negativen *chirp* zu einer höheren Ionenausbeute der Fragmentionen. Es ist von großem Interesse, ob diese Auswirkung für die einzelnen Reaktionskanäle, aus denen die Ionen entstehen können, unterschiedlich ist. Ist dies der Fall, so besteht die Möglichkeit, die Bildung einer bestimmten Ionenspezies gegenüber anderen Ionen zu bevorzugen. In **Abbildung 57** sind dazu verschiedene Ionenausbeuten im Verhältnis zur Mutterionenausbeute gezeigt. Sowohl für 15 μJ als auch für 46 μJ zeigen sich diese Verhältnisse deutlich abhängig vom linearen *chirp*-Parameter.

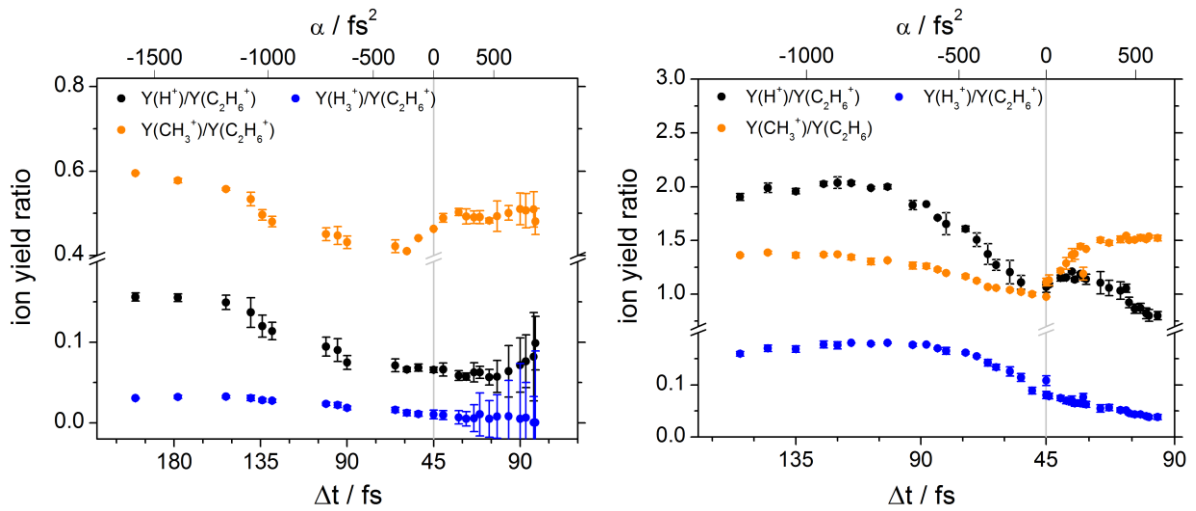


Abbildung 57 Verhältnisse der Ionenausbeuten von H^+ , H_3^+ und CH_3^+ jeweils zur Mutterionenausbeute für 15 μJ (links) und 46 μJ (rechts) [adaptiert nach 108]

Die Entstehung aller Ionen ist gegenüber der Entstehung der Mutterionen bei negativem *chirp* bevorzugt, was mit der zunehmenden Fragmentierung (**Abbildung 56**) in Einklang ist. Für 15 μJ weisen $\text{Y}(\text{H}^+)/\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_6^+)$ und $\text{Y}(\text{H}_3^+)/\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_6^+)$ ihren geringsten Wert etwa bei $\Delta t \approx 45$ fs auf. Der Verlauf der Verhältnisse für positive *chirp*-Parameter ist aufgrund der sehr kleinen Ionensignale unklar. Bei 46 μJ sind die Signale groß genug, um auch das Verhältnis im Bereich positiver *chirp*-Parameter bestimmen zu können. Es zeigt sich, dass sich auch die Ionenverhältnisse im Bezug auf das Vorzeichen des *chirp*-Parameter stark asymmetrisch verhalten und somit einen echten *chirp*-Effekt aufweisen. Für $\alpha > 0$ fs² nimmt demnach nicht nur die Ionisierungseffizienz ab, die Bildung des $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$, dessen Dissoziation zum H_3^+ führt, ist sogar noch deutlicher unterdrückt. Für $\text{Y}(\text{H}^+)/\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_6^+)$ ergibt sich ein recht ähnliches Ergebnis, jedoch steigt das Verhältnis für kleine α (mit etwa $0 \text{ fs}^2 < \alpha < 250 \text{ fs}^2$) kurzzeitig an, bevor es deutlich absinkt. Die Entwicklung von $\text{Y}(\text{CH}_3^+)/\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_6^+)$ für $\alpha > 0$ fs² unterscheidet sich für beide Pulsenergien deutlich von den bisher betrachteten Verhältnissen. Dieses Verhältnis steigt auch für $\alpha > 0$ fs² deutlich an, ohne dass ein erneutes Absinken abzusehen ist.

Besonders interessant ist das Verhältnis $Y(\text{H}_3^+)/Y(\text{H}^+)$. Da beide Ionen aus dem *precursor* $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ gebildet werden können, stellt sich die Frage, ob der Zerfall dessen zu Gunsten des einen oder anderen Reaktionskanals beeinflusst werden kann. Wie in **Abbildung 58** zu sehen ist das Verhältnis beider Ionenausbeuten eindeutig abhängig von α . Zwar wird in jedem Fall mehr H^+ als H_3^+ gebildet, der H_3^+ -Anteil lässt sich jedoch durch einen negativen linearen *chirp* deutlich erhöhen. Das Maximum des Verhältnisses $Y(\text{H}_3^+)/Y(\text{H}^+)$ liegt für 15 μJ bei $\alpha \approx -750 \text{ fs}^2$ und verschiebt sich für 46 μJ nach $\alpha \approx -300 \text{ fs}^2$. Für größere negative *chirp* nimmt der H_3^+ -Anteil relativ zum H^+ -Anteil wieder ab. Die H^+ -Entstehung scheint auch, zumindest für 46 μJ , bei $\alpha > 0 \text{ fs}^2$ zunehmend bevorzugt zu werden.

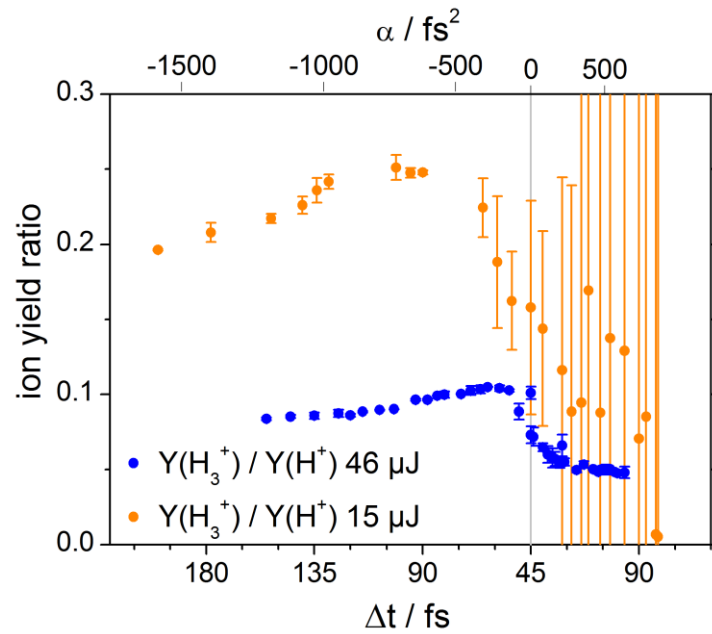


Abbildung 58 Verhältnis der Ionenausbeute von H_3^+ zu H^+ [adaptiert nach 108]

Aus diesem, durch den linearen *chirp* beeinflussten, Verhältnis lässt sich eine Kontrolle des $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ -Zerfalls ableiten. Diese Art der Kontrolle wird als *intra-charge-state control* bezeichnet (engl. für Kontrolle im gleichen Ladungszustand) (**Abbildung 59**). Die H_3^+ -Bildung erfolgt nach [32] über den in **Abbildung 1** dargestellten Übergangszustand. Für die Entstehung des H^+ aus $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ spielt dieser Übergangszustand jedoch aller Wahrscheinlichkeit nach keine Rolle. So wäre die vorrausgehende H_2 -Abspaltung und $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ -Bildung aus dem genannten Übergangszustand mit 1.96 eV[32] endotherm. Es gibt jedoch weitere $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ -Konformationen mit unterschiedlichen Elektronendichteverteilungen, welche lokale Minima auf der Potentialhyperfläche darstellen, und auch die H^+ -Bildung über einen replusiven Zustand ist denkbar. Es ist daher davon auszugehen, dass die Kontrolle zwischen H^+ - und H_3^+ -Bildung zumindest teilweise auf die Kontrolle der Elektronendichte im *precursor ion* zurückgeht.

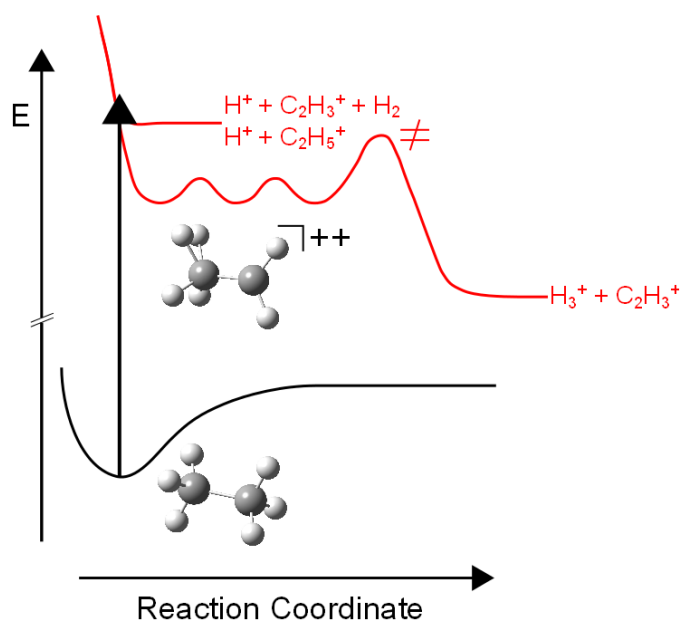


Abbildung 59 intra-charge-state control in Ethan [109]

Nachdem der H-Austausch, der H_3^+ -Bildung vorangehend, sich als annähernd statistisch und von der Pulsdauer (bei ungechirptem Puls) unabhängig erwiesen hat, stellt sich nun die Frage, ob der lineare *chirp* eine Möglichkeit bietet, die H-Migration zu beeinflussen.

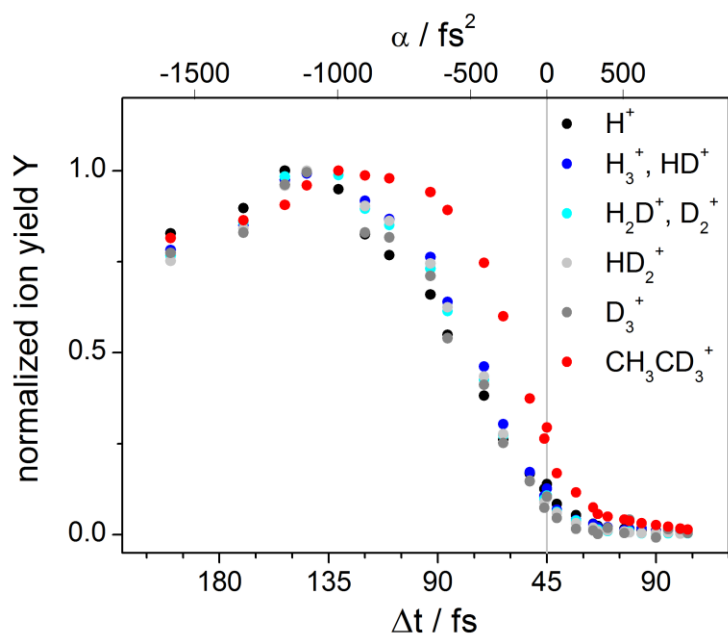


Abbildung 60 normierte Ionenausbeuten des Mutterions und ausgewählter Fragmentionen von $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}_3$ in Abhängigkeit des linearen *chirp*-Parameters α beziehungsweise der korrespondierenden FWHM_t für 15 μJ [adaptiert nach 108]

Um diese Frage zu beantworten, wurden die *chirp*-abhängigen Experimente mit dem teilweise deuterierten d_3 -Ethan bei 15 μJ wiederholt (**Abbildung 60**), da unter diesen Bedingungen für das C_2H_6 die Bildung von C^{2+} bei $M/z = 6$ nicht beobachtet wird (vgl. **Abbildung 79**). Die *chirp*-Abhängigkeit der Ionenausbeuten ist sehr ähnlich zu denen des C_2H_6 . Die Ionenausbeuten

entwickeln sich stark asymmetrisch in Bezug auf das Vorzeichen des *chirp*-Parameters und sind maximal bei $\Delta t \approx 135$ fs.

Sollte der H-Austausch über den *chirp* beeinflussbar sein, so müsste sich das Verhältnis der einzelnen $(\text{H,D})_3^+$ -Spezies zueinander *chirp*-abhängig ändern. Da für $M/z = 3 \wedge 4$ nicht zwischen den $(\text{H,D})_2^+$ - und den $(\text{H,D})_3^+$ -Spezies unterschieden werden kann, wird nur das Verhältnis der Ionenausbeuten von $M/z = 5$ ($Y(\text{HD}_2^+)$) zu $M/z = 6$ ($Y(\text{D}_3^+)$) untersucht (**Abbildung 61**). Das Verhältnis $Y(\text{HD}_2^+) : Y(\text{D}_3^+) \approx 5.5 : 1$ ist etwas kleiner als das des CMI-Experiments (vgl. **Tabelle 13**), welches jedoch im Bereich der Fehlergrenzen liegt. Weiterhin ist zu sehen, dass $Y(\text{HD}_2^+) : Y(\text{D}_3^+)$ nicht vom negativen linearen *chirp* abhängig ist. Für den positiven *chirp* kann keine Aussage getroffen werden, da die Fehler aufgrund der verschwindenden Signale sehr groß sind. Die Kontrolle der Ionenbildung setzt demnach vor dem H-Austausch an und kann diesen somit nicht beeinflussen. In **Abbildung 59** ist der H-Austausch durch zwei kleinere Energiebarrieren vor dem Übergangszustand (\neq) dargestellt.

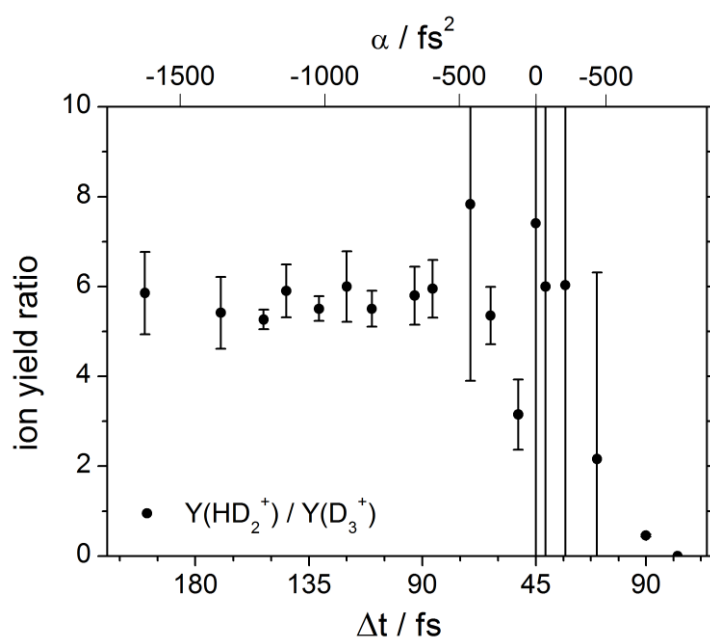


Abbildung 61 Verhältnis der HD_2^+ -Ausbeute zur D_3^+ -Ausbeute für d_3 -Ethan [adaptiert nach 108]

Um herauszufinden, wie sich Phasenbeiträge höherer Ordnung auf die Ionisation und Dissoziation von Ethan auswirken, wurden die Auswirkungen der kubischen Phase, sowohl einzeln als auch in Kombination mit der linearen Phase, untersucht. Die kubische spektrale Phase führt zu wesentlich komplizierteren Pulsformen (**Abbildung 62**) als die quadratische. Nicht nur das elektrische Feld sondern auch die einhüllende Funktion sind stark asymmetrisch zum Pulsmaximum. Insbesondere unterscheiden sich positive und negative Phasen auch durch Nachpulse für positive Zeiten ($\beta > 0 \text{ fs}^3$) beziehungsweise Vorpulse für negative Zeiten ($\beta < 0 \text{ fs}^3$).

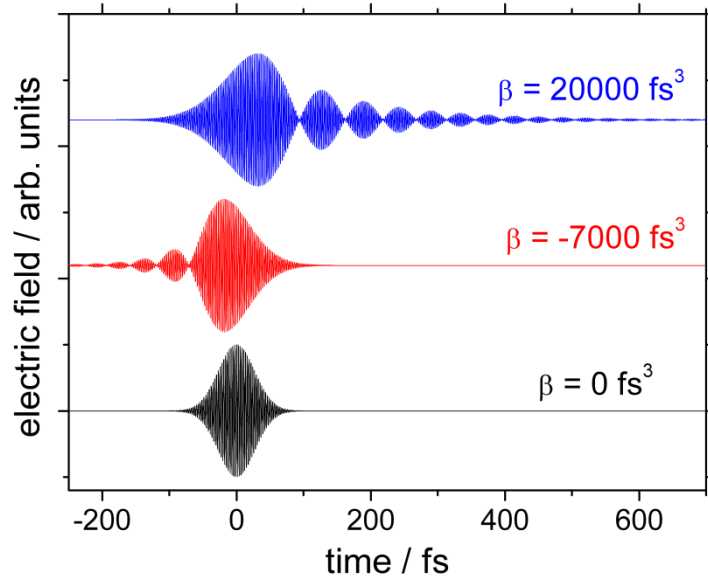


Abbildung 62 normierte elektrische Felder und Intensitäten für Laserpulse mit verschiedenen quadratischen *chirps* ausgehend von einem transformlimitierten 45 fs-Puls mit einer Zentralwellenlänge von 810 nm. [109]

Die Ionenausbeuten für alle untersuchten Ionen zeigen eine starke Abhängigkeit von der kubischen spektralen Phase (**Abbildung 63**). Sie weisen für 15 μJ ein Minimum bei leicht positivem *chirp* mit $\beta \approx 3333 \text{ fs}^3$ in der Nähe des ungechirpten Pulses auf. Sowohl für positive, als auch für negative β durchläuft die Ionenausbeute jeweils ein Maximum. Dieses liegt für $\beta < 0 \text{ fs}^3$ bei $\beta \approx -8333 \text{ fs}^3$ und hat eine deutlich höhere Ionenausbeute als das für $\beta > 0 \text{ fs}^3$ bei $\beta \approx 16667 \text{ fs}^3$. Die Beeinflussung der Ionenausbeuten gestaltet sich somit deutlich asymmetrisch und abhängig vom Vorzeichen des *chirp*.

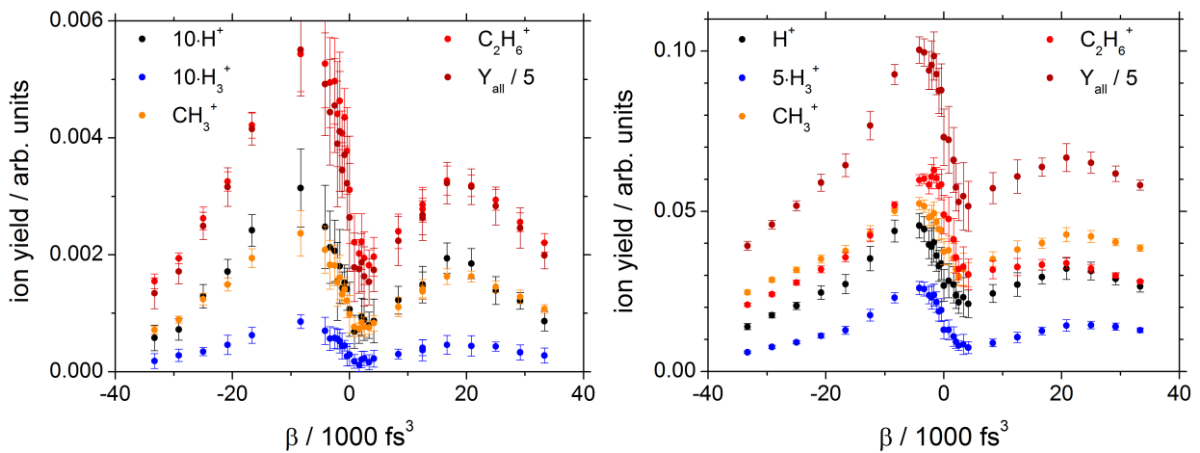


Abbildung 63 Ionenausbeute des Mutterions und ausgewählter Fragmentationen von C_2H_6 in Abhängigkeit des quadratischen *chirp*-Parameters β für zwei unterschiedliche Pulsenergien ($3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$; links: 15 μJ und rechts: 46 μJ). [Daten für 15 μJ veröffentlicht in 109]

Für 46 μJ steigt, ähnlich den Experimenten mit linearen *chirps*, die Zahl der Fragmentationen Y_{all} gegenüber den Mutterionen deutlich an. Die Abhängigkeit der Ionenausbeuten vom

quadratischen *chirp*-Parameter ähnelt der für 15 μJ , jedoch verschieben sich die Maxima ($\beta \approx -4167 \text{ fs}^3$ und $\beta \approx 20833 \text{ fs}^3$) und das Minimum ($\beta = 4167 \text{ fs}^3$) etwas nach rechts. Für sehr hohe *chirp*-Werte fällt die Ionenausbeute sowohl im negativen als auch im positiven *chirp*-Bereich deutlich ab, was vermutlich auf die, mit steigender Pulsdauer sinkende, Pulsintensität zurückzuführen ist.

Die Fragmentierung ist bei ungechirptem Puls ($\beta = 0 \text{ fs}^3$) für beide Pulsenergien am kleinsten, wie an den Maxima in **Abbildung 64** zu erkennen ist.. Mit zunehmenden Werten für positive wie für negative β steigt die Fragmentierung jedoch zunächst stark, später mäßig an. Bei 15 μJ fällt die Ionenausbeute ab ca. $\beta > \pm 20000 \text{ fs}^3$ wieder. Das Verhalten der Fragmentierung abhängig vom *chirp*-Parameter erscheint für positive und negative β -Werte sehr ähnlich und wird daher auf einen Intensitätseffekt zurückgeführt.

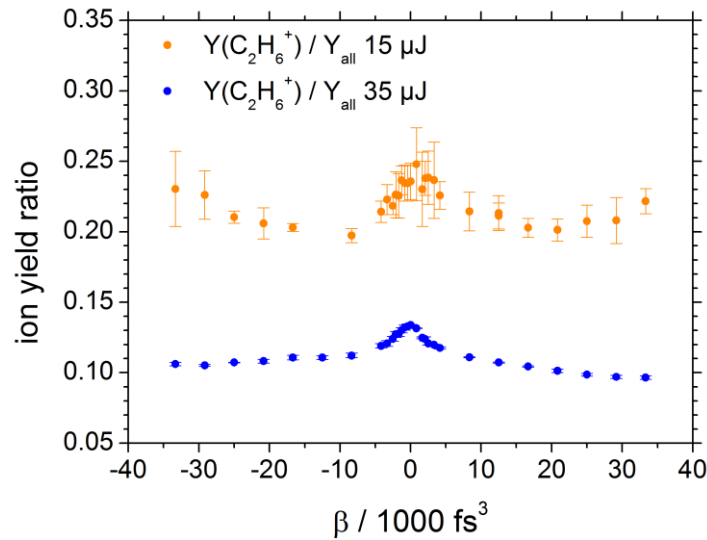


Abbildung 64 Verhältnis der Ionenausbeute von C_2H_6^+ zur Gesamtionenausbeute (exklusive $M/z = 18$ und $M/z = 32$)

In wie weit lässt sich nun die Ionenausbeute verschiedener Ionen mit dem linearen *chirp*-Parameter α beziehungsweise mit dem quadratischen *chirp*-Parameter steigern? Und welche der beiden bisher vorgestellten *chirp*-Arten ist dazu besser geeignet?

Um diesen Fragenstellungen nachzugehen, ist es hilfreich die Steigerung in der Ionenausbeute durch den verwendeten *chirp* gegenüber der minimalen Ionenausbeute als $Y_{\text{max}}/Y_{\text{min}}$ darzustellen (**Abbildung 65**). Als minimale Ionenausbeute wurde dabei für die Variation des linearen *chirp*-Parameters der Fall ($\alpha = 0 \text{ fs}^2$ mit $\Delta t = 45 \text{ fs}$) gewählt, während für die Variation des quadratischen *chirp*-Parameters das tatsächliche Minimum der Ionenausbeuten bei sehr kleinen positiven β gewählt wurde (bei $\beta = 3333 \text{ fs}^3$ für 15 μJ und $\beta = 4167 \text{ fs}^3$ für 35 μJ). Es ist daher für die angegebene Verstärkung im Falle der β -Variation zu berücksichtigen, dass die Verstärkung ausgehend von der Ionenausbeute für $\beta = 0 \text{ fs}^3$ etwas kleiner ist.

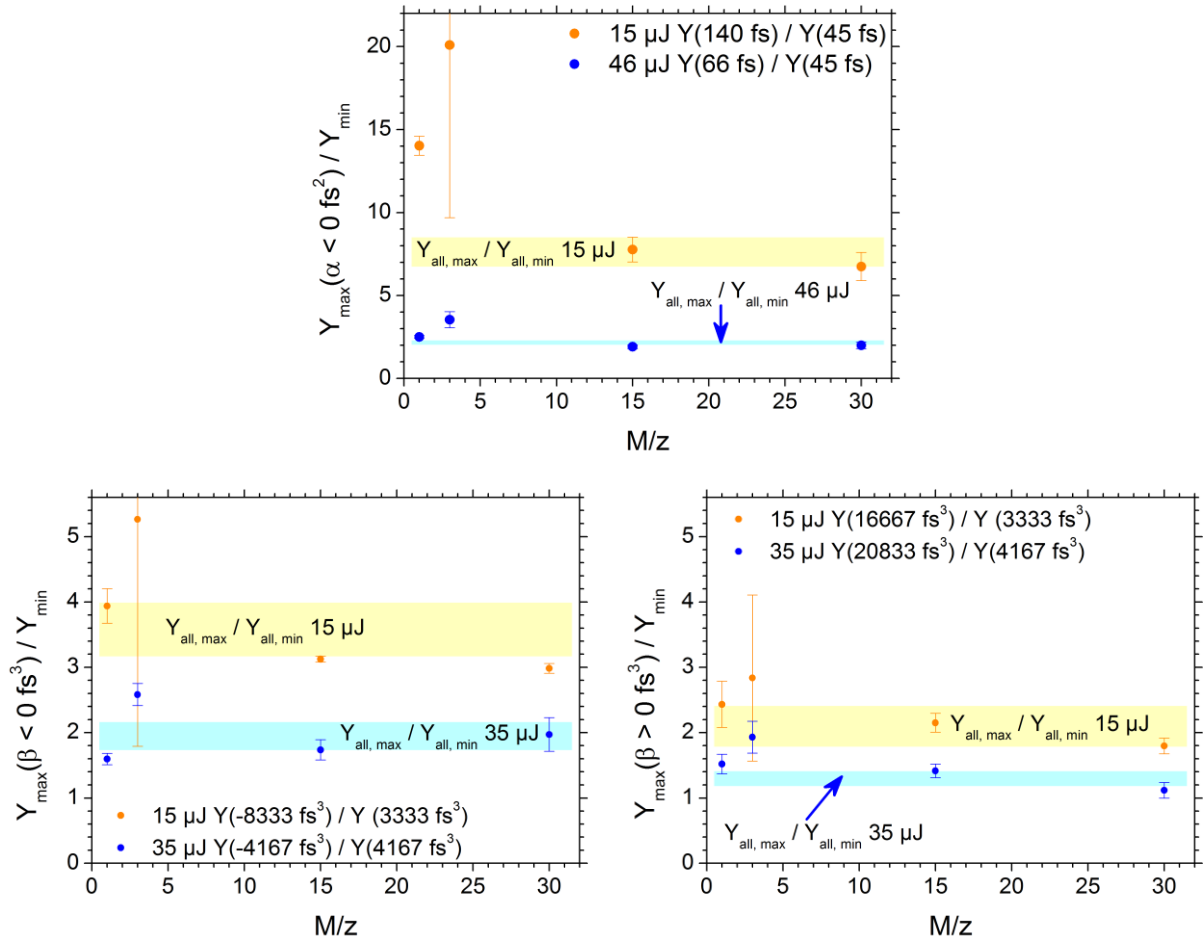


Abbildung 65 oben: maximale Steigerung der Ionenausbeuten durch den linearen *chirp* (für $\Delta t = 140 \text{ fs}$ bei $15 \mu\text{J}$ und $\Delta t = 66 \text{ fs}$ bei $46 \mu\text{J}$) gegenüber ungechirptem Puls (für $\Delta t = 45 \text{ fs}$) unten: maximale Steigerung der Ionenausbeuten durch den quadratischen *chirp* durch $\beta < 0 \text{ fs}^3$ (links) und $\beta > 0 \text{ fs}^3$ (rechts) gegenüber dem Puls mit der geringsten Ionenausbeute ($\beta = 3333 \text{ fs}^3$ für $15 \mu\text{J}$ beziehungsweise $\beta = 4167 \text{ fs}^3$ für $35 \mu\text{J}$)

Zunächst fällt auf, dass die relative Steigerung der Ionenausbeute bei einer Pulsenergie von $15 \mu\text{J}$ deutlich stärker ausfällt, als für höhere Pulsenergien. So kann die H^+ -Ionenausbeute bei $15 \mu\text{J}$ durch einen negativen linearen *chirp* um etwa das 14-fache gesteigert werden, während bei $46 \mu\text{J}$ nur noch die 2,5-fache Verstärkung erreicht wird. Ähnlich sieht es für einen quadratischen *chirp* aus, auch hier ist die relative Verstärkung gegenüber der minimalen Ionenausbeute bei $15 \mu\text{J}$ deutlich größer als bei $35 \mu\text{J}$. Die maximale Steigerung der Ionenausbeute für $\beta < 0 \text{ fs}^3$ ist außerdem für beide Pulsenergien deutlich höher als für $\beta > 0 \text{ fs}^3$. Wird nun die maximal erreichte Steigerung der Ionenausbeute beispielsweise von H^+ für α und β unter gleichen Bedingungen ($3.0 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$, $15 \mu\text{J}$) verglichen, so ist zu erkennen, dass der lineare *chirp* mit einer 14-fachen Verstärkung zu einer deutlich höheren Ionenausbeute führt als der quadratische (4-fache Verstärkung).

Es bleibt die Frage, ob eine passende Kombination des linearen und des quadratischen *chirp* zu einer weiteren Steigerung der Ionenausbeute führt. Aus diesem Grund wurden TOF-Spektren für Laserpulse mit kombiniertem linearen und quadratischen *chirp* untersucht. Dabei zeigt sich, dass

bei α -Variationen für unterschiedliche β -Parameter die Ionensignale für solche negative α -Werte maximal werden, die sich im Bereich des optimalen α -Wertes für den Fall $\beta = 0 \text{ fs}^3$ befinden. Dieses Verhalten ist annähernd unabhängig vom Wert des β -Parameters. Aus diesem Grund wurde von bereit sehr effizienten linearen *chirp* ausgegangen und zusätzlich β variiert. Die normierte H_3^+ -Ionenausbeute dieses Experiments, sowie einer reinen β -Variation sind für $50 \mu\text{J}$ in **Abbildung 66** dargestellt.

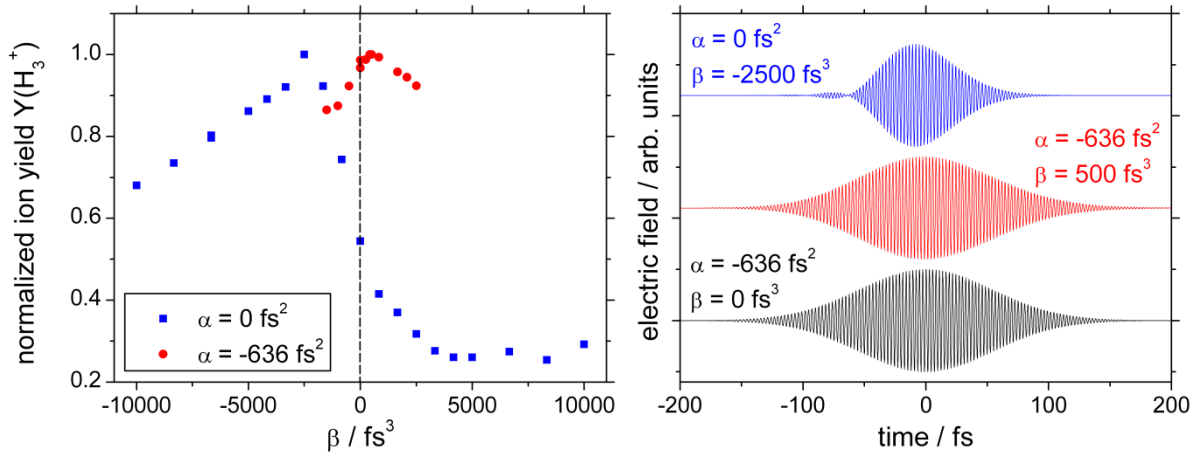


Abbildung 66 links: H_3^+ -Ionenausbeute für reine β -Variation (blau) und β -Variation mit zusätzlicher quadratischer Phase ($\alpha = -636 \text{ fs}^2$) (rot); rechts: elektrische Felder für die spektralen mit maximaler H_3^+ -Ionenausbeute.

Für die reine β -Variation wird die maximale H_3^+ -Ionenausbeute bei $\beta = -2500 \text{ fs}^3$ gefunden, während bei zusätzlichem linearen *chirp* von $\alpha = -636 \text{ fs}^2$ die beste Ionenausbeute für eine sehr kleine, positive kubische Phase erreicht wird. Die zu diesen Phasen gehörenden Felder unterscheiden sich deutlich voneinander, insbesondere durch ihre FWHM. Die Dauer des Pulses mit reinem β -*chirp* ist deutlich kürzer, als die des Pulses mit kombinierter Phase. Auch ist der kubische Phasenanteil des kombinierten Pulses nicht groß genug, um Nebenpulsstrukturen zu erzeugen. Tatsächlich ist der Puls mit zusätzlicher kubischer Phase kaum von demjenigen mit gleichem α aber $\beta = 0 \text{ fs}^3$ zu unterscheiden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die kubische Phase gegenüber der linearen Phase bei der Kontrolle der Ionenausbeuten nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

4.3.2 Optimierung mit dem genetischen Algorithmus

Für die Untersuchung der Auswirkungen von noch komplizierteren spektralen Phasen ist die systematische Variation nicht mehr effizient, da der Phasenraum viel zu groß wird. Die Suche nach dem globalen Maximum im spektralen Phasenraum durch systematische Variation ist daher nicht zu empfehlen. Um die optimale spektrale Phase für die Maximierung einer Ionenausbeute zu finden, wird daher ein genetischer Algorithmus verwendet. Die korrekte Funktion des

Algorithmus wurde zunächst getestet indem die Phase in Form der TAYLOR-Reihen-Entwicklung (**Gleichung 2.9**) variiert wurde, wobei nur α und β als freie Parameter verwendet wurden. Da aber mit nur zwei Parametern kaum sinnvolle Mutationsprozesse durchgeführt werden können, war es notwendig drei weitere Dummy-Parameter einzusetzen. Diese dienten nur der Ermöglichung der Mutationen und wurden nicht für die Erzeugung der spektralen Phase durch den SLM verwendet. Sie haben daher keine experimentelle Bedeutung. Das Ergebnis dieses TAYLOR-GA soll hier beispielhaft für H_3^+ bei $50 \mu J$ und $5.8 \cdot 10^{-6}$ mbar (20 Individuen pro Generation) vorgestellt werden. Der deutliche Anwachs des H_3^+ -Ionensignals, dessen Integral als Fitnesswert dient, mit dem Fortschreiten der Optimierung kann **Abbildung 67** entnommen werden.

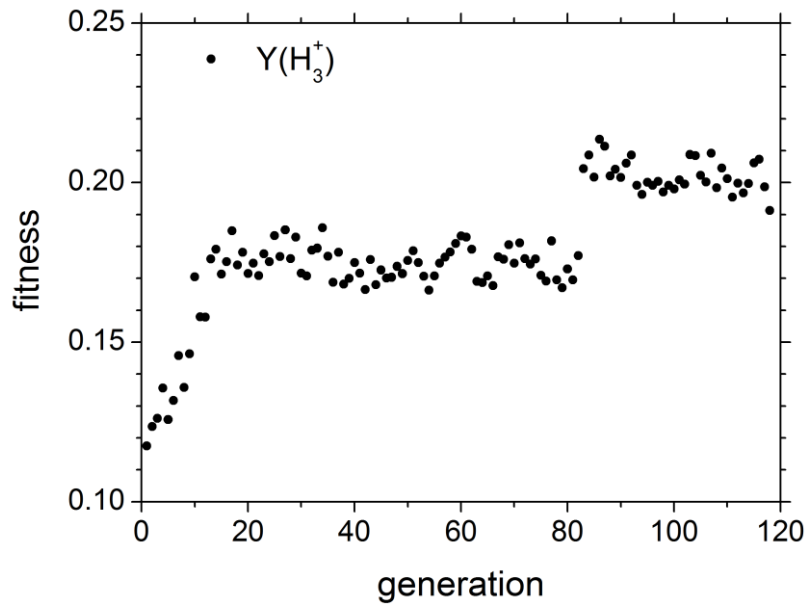


Abbildung 67 Fitness-Verlauf für die Optimierung des H_3^+ -Signals ($50 \mu J$ und $5.8 \cdot 10^{-6}$ mbar) durch Anpassung der Taylorparameter α und β mit genetischem Algorithmus.

Als beste Parameter wurden $\alpha = -459 \text{ fs}^2$ und $\beta = 2558 \text{ fs}^3$ gefunden, die optimierte Phase setzt sich also aus einem quadratischen Phasenanteil und einem kubischen Phasenanteil zusammen. Der zugehörige Puls wurde in **Abbildung 68** in Form des angepassten SHG-FROG-Bildes dargestellt. (Experimentelle SHG-FROG-Bilder für alle dargestellten Pulse finden sich im Anhang.) Die Pulsdauer dieses Pulses beträgt ungefähr 76 fs. Außerdem dargestellt sind das aus dem FROG berechnete Spektrum sowie die zugehörige spektrale Phase φ_{FROG} des Laserpulses. Die berechnete Phase weist in diesem Fall ein anderes Vorzeichen auf als die durch den GA optimierte Phase φ_{GA} , welche ebenfalls dargestellt ist, da im SHG-FROG nicht zwischen positivem und negativem *chirp* unterschieden werden kann. Zum besseren Vergleich mit φ_{GA} ist zusätzlich $-\varphi_{\text{FROG}}$ dargestellt. Wie zu erwarten, verlaufen beide Phasen sehr ähnlich. Dieses Ergebnis stimmt insofern gut mit dem kombinierten $\alpha+\beta$ -Experiment überein, da der optimale Puls in der Hauptsache einen linearen *chirp* aufweist, der von einer kleinen kubischen Phase unterstützt wird, die nicht stark genug ist um Nebenpulse zu erzeugen. Die genauen Werte für α

und β sind etwas unterschiedlich, was jedoch nicht weiter verwunderlich ist, da hier α ebenfalls als freier Parameter variiert wurde.

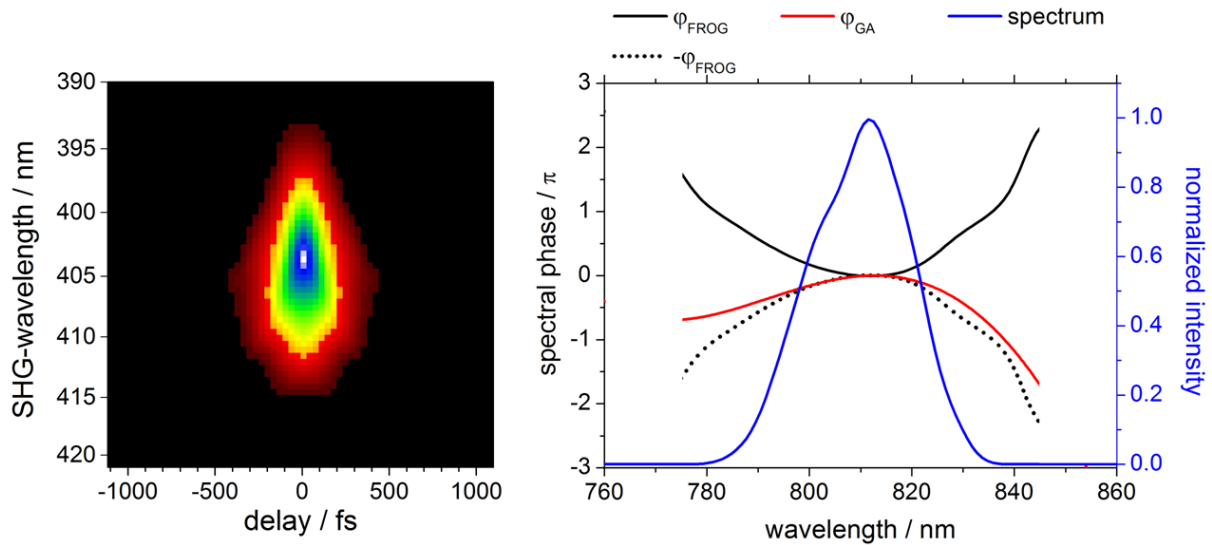


Abbildung 68 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 76$ fs), daraus berechnetes Spektrum (blau) und spektrale Phase (schwarz) sowie optimierte spektrale Phase (rot) für das H_3^+ -Signal ($50 \mu\text{J}$ und $5.8 \cdot 10^{-6}$ mbar) durch Anpassung der Taylorparameter α und β mit einem genetischen Algorithmus.

Daraus ist zu schließen, dass mit der gewählten Methode prinzipiell die spektrale Phase für ein Ionensignal optimiert werden kann, was zur einer erhöhten Ausbeute dieser Ionenspezies führt.

Nach dem somit erfolgreichen Test des genetischem Algorithmus wurde die Phase auf allen 640 Pixeln des SLM als Gen zur Variation freigegeben, um so die Phase für jedes Wellenlängeninkrement unabhängig optimieren zu können. Zunächst werden die Ergebnisse für die Optimierung des H^+ -Signals bei unterschiedlichen Pulsenergien betrachtet. Bei $14 \mu\text{J}$ kann durch Optimierung der spektralen Phase eine sehr deutliche Vergrößerung des H^+ -Ionensignals erzeugt werden. Der Verlauf der Fitness sowie das Ionensignal für den optimierten und den ungechirpten Puls sind in **Abbildung 69** dargestellt. Die gegen Ende des Experiments sinkende Fitness ist durch einen leichten Abfall in der Laserintensität erklärbar. Der Vorteil des genetischen Algorithmus ist jedoch, dass eine langsame Drift in Parametern, wie Druck und Pulsenergie, keine negativen Auswirkungen hat, da die Optimierung immer für den aktuellen Zustand stattfindet und sich ändernde Voraussetzungen so miteinbezogen werden. Die Optimierung gilt dann natürlich nur für die zuletzt vorliegenden Bedingungen, die jeweils am Ende des Experiments bestimmt wurden.

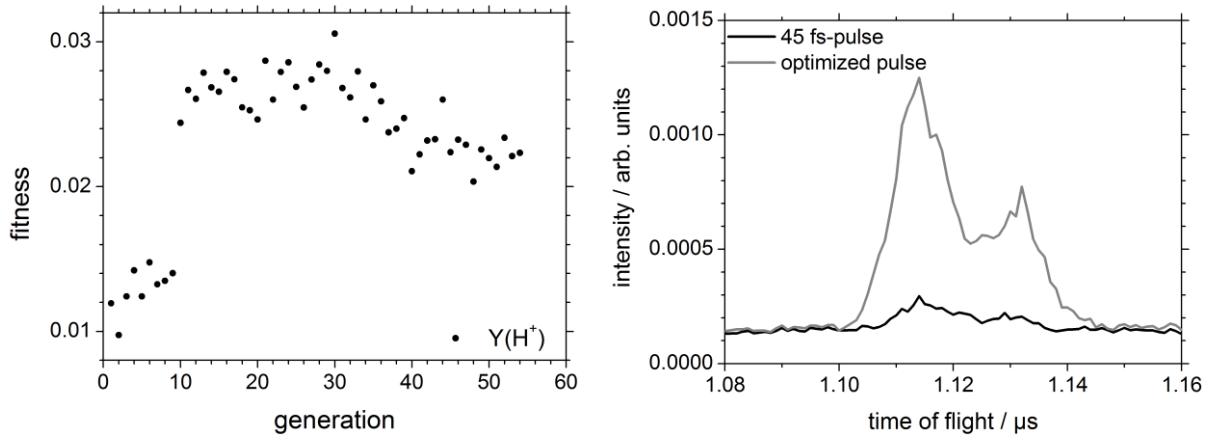


Abbildung 69 Fitness-Verlauf für die Optimierung des H^+ -Signals ($14 \mu J$ und $2.7 \cdot 10^{-5}$ mbar)

Bei einer Pulsenergie von $14 \mu J$ beträgt die Pulsdauer des in **Abbildung 70** dargestellten, optimierten Laserpuls etwa 111 fs. Für rein linear geschirpte Pulse wurden die höchsten Ionenausbeuten bei Pulsdauern von ungefähr 140 fs gefunden. Die Pulslänge des durch den genetischen Algorithmus optimierten Pulses ist also ebenfalls deutlich länger als die 45 fs des ungechirpten Pulses.

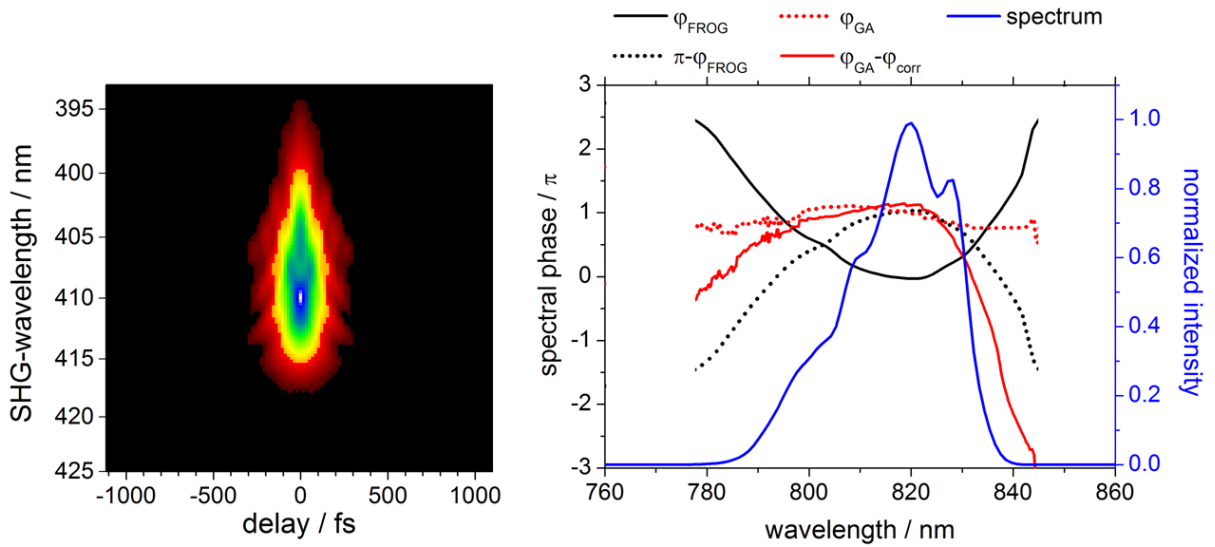


Abbildung 70 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 111$ fs), daraus berechnetes Spektrum (blau) und spektrale Phase (schwarz) sowie optimierte spektrale Phase (rot) für das H^+ -Signal ($14 \mu J$ und $2.7 \cdot 10^{-5}$ mbar)

Für die Interpretation der optimierten spektralen Phase muss berücksichtigt werden, dass der Verstärkerpuls in unkorrigiertem Zustand optimiert wurde. Für alle anderen bis hierhin vorgestellten Experimente wurde der Verstärkerpuls ($\Delta t > 50$ fs) zunächst mit einer Korrekturphase beschrieben, um ihn in ungechirpten Zustand zu versetzen und so auf 45 fs zu verkürzen. Die für diese Korrektur benötigte Phase φ_{corr} kann von der optimierten Phase abgezogen werden, um die spektrale Phase des optimierten Pulses, ausgehend von dem ungechirpten Puls, zu erhalten ($\varphi_{\text{GA}} - \varphi_{\text{corr}}$). Bei Betrachtung dieser Phase fällt auf, dass der

optimierte Puls ebenfalls in der Hauptsache durch eine negative quadratische spektrale Phase charakterisiert werden kann. Überprüft wurde dieses Ergebnis durch die zusätzliche Aufprägung einer positiven quadratischen Phase ($\alpha = +550 \text{ fs}^2$) auf den optimierten Puls, welche zu einer deutlichen Verkürzung führte. Zusammen mit einer schwach ausgeprägten (negativen) kubischen Phase ($\beta = -1667 \text{ fs}^3$) ist es dabei möglich den Puls wieder bis auf 48 fs zu stauchen. Die TAYLOR-Parameter des ursprünglichen, optimierten Pulses liegen demnach im Bereich von $\alpha \approx -550 \text{ fs}^2$ und $\beta \approx +1667 \text{ fs}^3$. Die Anwendung des genetischen Algorithmus zur Phasenoptimierung bestätigt also hier die schon durch systematische Variation der Phase gemachte Beobachtung, dass vor allem die negative quadratische Phase ein starkes Werkzeug zur Beeinflussung der Ionenausbeute ist. Die Kombination mit komplexeren Phasenanteilen kann die Ionenausbeute zwar verbessern, jedoch nur in geringem Maße.

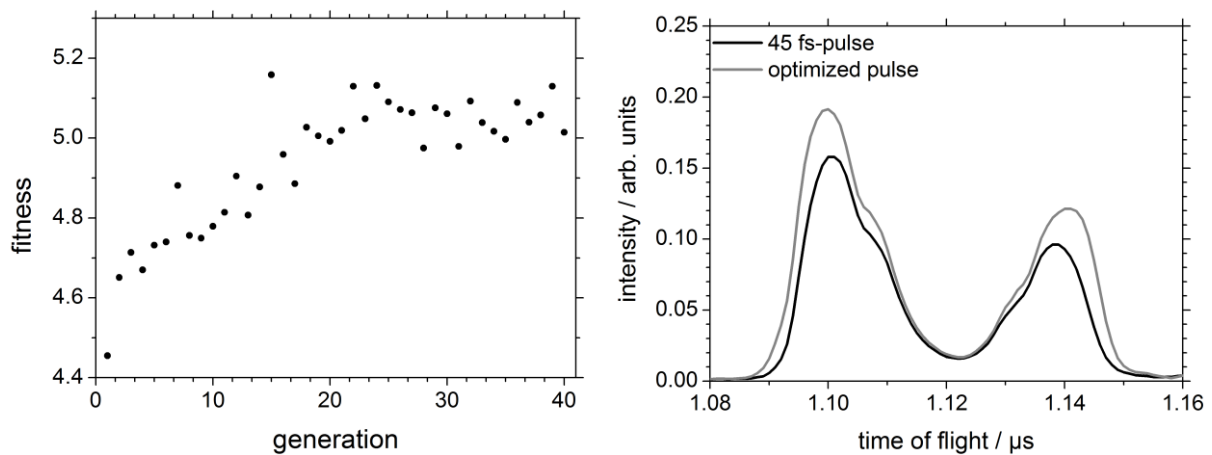


Abbildung 71 Fitness-Verlauf für die Optimierung des H^+ -Signals ($81 \mu\text{J}$ und $4.4 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$)

Bei höheren Pulsenergien ist die Vergrößerung des Ionensignals im Verhältnis zum Ionensignal bei ungechirpten Pulsen deutlich geringer ($81 \mu\text{J}$ in **Abbildung 69**, $33.5 \mu\text{J}$ in **Abbildung 106**). Auch dieses Ergebnis deckt sich mit den Beobachtungen für die systematische Variation der quadratischen Phase. Der bei $81 \mu\text{J}$ optimierte Puls weist dementsprechend eine Pulsdauer von etwa 50 fs und nur eine leicht negative quadratische Phase auf. Dementsprechend ist der positive lineare *chirp* mit dem der optimale Puls wieder auf 47 fs verkürzt werden kann auch mit $\alpha = 350 \text{ fs}^2$ deutlich kleiner als derjenige, welcher bei $14 \mu\text{J}$ benötigt wurde.

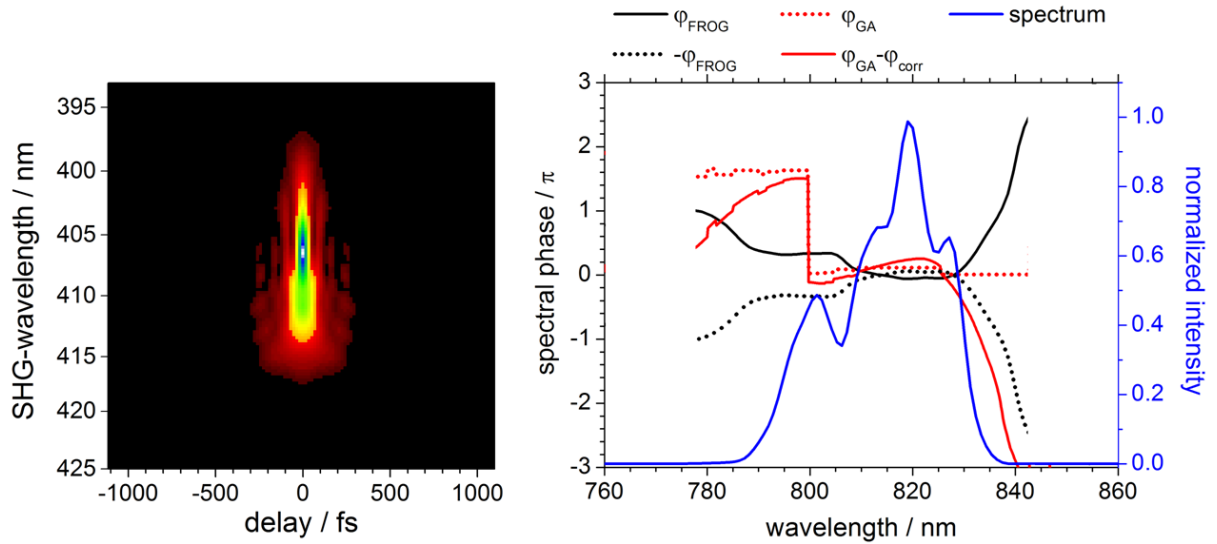


Abbildung 72 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 50$ fs), daraus berechnetes Spektrum (blau) und spektrale Phase (schwarz) sowie optimierte spektrale Phase (rot) für das H⁺-Signal (81 μ J und $4.4 \cdot 10^{-6}$ mbar)

Die Ergebnisse für die Optimierung des H₃⁺-Signals gleichen in vielerlei Hinsicht den bereits betrachteten für das H⁺. Die Optimierung des Laserpulses wirkt sich bei kleinen Pulsenergien deutlich stärker auf das Ionensignal aus als bei hohen. Bei 17 mW wird so eine etwa achtfache Vergrößerung des H₃⁺-Signals erreicht, während die Verstärkung der Ionenausbeute bei 62 μ J eher gering ausfällt.

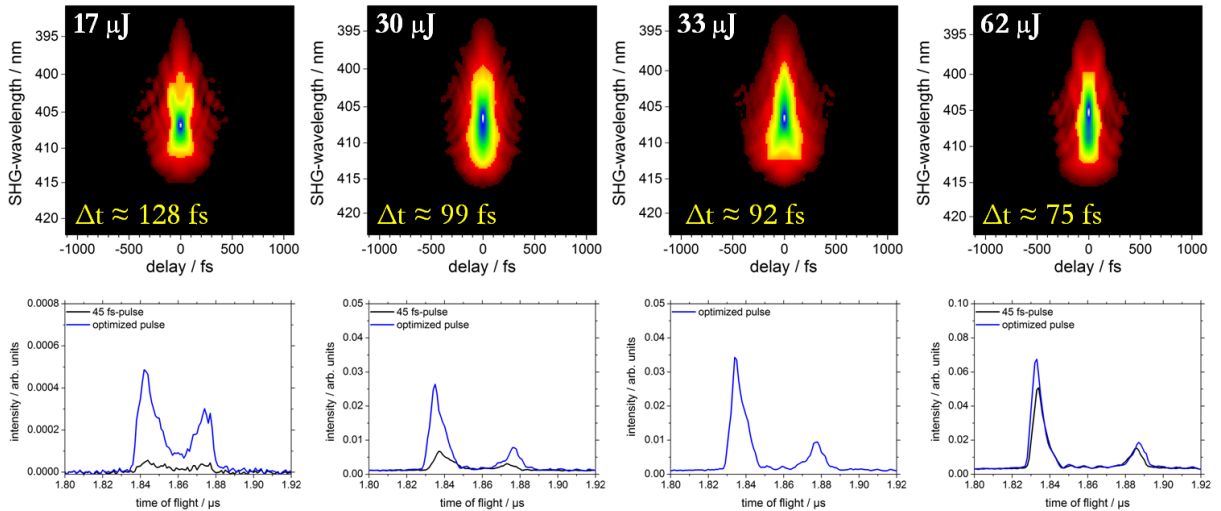


Abbildung 73 SHG-FROG des optimierten Laserpulses und Ionensignale für H₃⁺ bei verschiedenen Pulsenergien. [17 μ J-Daten veröffentlicht in 109]

Die optimale Pulsdauer wird geringer für steigende Pulsenergie (**Abbildung 73**) und die Pulse lassen sich durch die zusätzliche Aufprägung einer positiven quadratischen Phase deutlich verkürzen. Eine zusätzliche spektrale Phase mit $\alpha = 900$ fs² und $\beta = -3333$ fs³ führt bei 17 μ J zu einer Pulsdauer von etwa 50 fs, während eine mit $\alpha = 450$ fs² bei 62 μ J die Pulsdauer auf etwa

46 fs reduziert. Daraus kann geschlossen werden, dass auch hier die spektrale Phase einen vorwiegend negativen linearen *chirp* aufweist.

Da die Optimierung der Laserpulse zur Steigerung der Ionenausbeute für H^+ und H_3^+ zu in allen Fällen annähernd negativ-linearen *chirps* führte, ist es sinnvoll die Pulsdauern der optimalen Pulse mit den Ergebnissen aus der systematischen α -Variation zu vergleichen. Dafür wurden in **Abbildung 74** die Pulsdauern, bei denen die H_3^+ -Ionenausbeute durch Aufprägung einer quadratischen Phase (vgl. **Abbildung 55**) oder Optimierung mit dem GA maximiert wurden, gegen die verwendete Pulsenergie aufgetragen. Die Ergebnisse beider Experimente passen sehr gut zusammen und zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der optimalen Pulsdauer und damit des optimalen (negativen) linearen *chirp* von der Laserpulsenergie. Diese sehr ähnliche Intensitätsabhängigkeit der Pulsdauer spricht wiederum dafür, dass die quadratische Phase die ausschlaggebende für die Beeinflussung der Ionenausbeute ist. Alle anderen Phasenanteile scheinen eine eher nebensächliche Funktion zu haben, da sie sich ansonsten deutlicher auf den temporalen Verlauf des Pulses auswirken könnten.

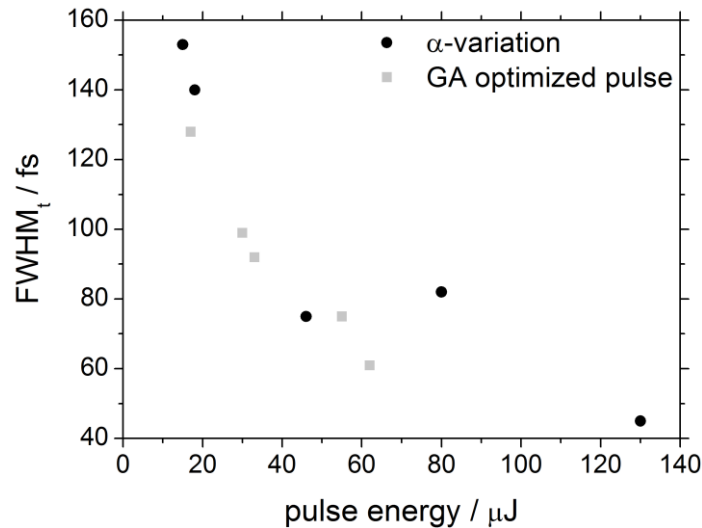


Abbildung 74 Pulsdauer bei maximaler H_3^+ -Ionenausbeute für rein linear gechirpte Pulse und durch den GA optimierte Pulse.

Die systematische Variation der quadratischen Phase hat neben der Beeinflussung reiner Ionenausbeuten auch die Möglichkeit eröffnet, das Verhältnis zwischen verschiedenen Ionenspezies zu beeinflussen (vgl. **Abbildung 58**). Als Beispiel einer *intra-charge-state control* wurde bereits die Beeinflussung der $Y(H_3^+) / Y(H^+)$ -Verhältnisses mit einem linearen *chirp* vorgestellt. Es ist daher interessant zu sehen, ob diese Kontrolle auch vorrangig über die quadratische spektrale Phase erfolgt, oder ob kompliziertere Phasen zu einem besseren Ergebnis führen. Zu diesem Zweck wurde die spektrale Phase mit dem genetischen Algorithmus optimiert, wobei diesmal das Verhältnis der Ionenausbeuten von H_3^+ zu H^+ ($Y(H_3^+) / Y(H^+)$) und von H^+ zu H_3^+ ($Y(H^+) / Y(H_3^+)$) als Fitness verwendet wurden. Für $Y(H_3^+) / Y(H^+)$ ist der Optimierungsprozess

und die optimierten Ionensignale in **Abbildung 75** gezeigt. Es fällt auf, dass eine Optimierung des Ausbeutenverhältnisses insgesamt zu sehr kleinen Ionenausbeuten führt. Offensichtlich ist unter diesen Bedingungen die H_3^+ -Bildung gegenüber der H^+ -Bildung besonders begünstigt. Dies zeigen auch die TOF-Signale für den optimierten und den 45 fs-Puls, welche bei entsprechender Skalierung ein höheres H_3^+ -Signal bei gleicher Höhe des H^+ -Signals offenbaren.

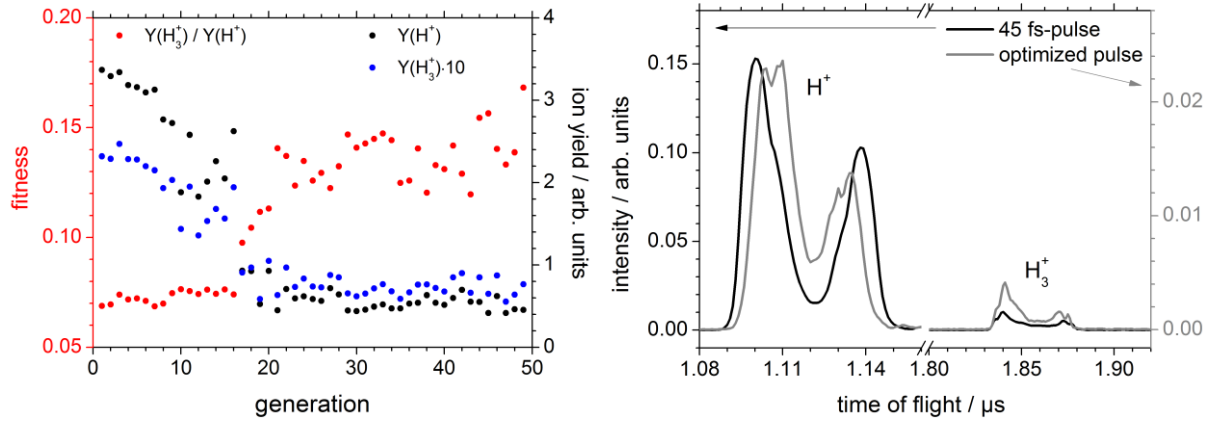


Abbildung 75 Fitness-Verlauf und Ionensignale für die Optimierung von $Y(\text{H}_3^+)/Y(\text{H}^+)$ (81 μJ und $3.9\cdot 10^{-6}$ mbar)

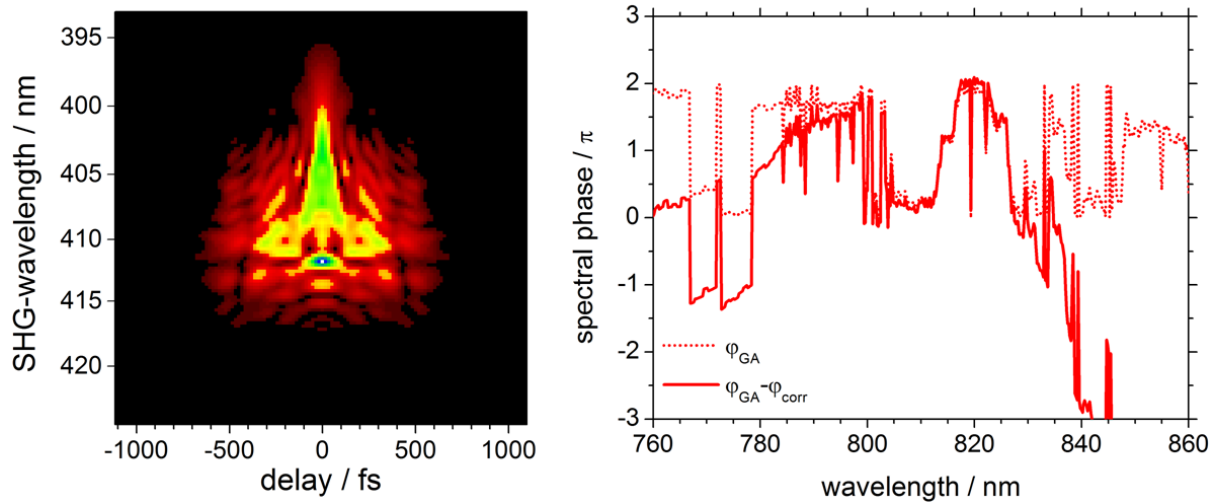


Abbildung 76 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 65$ fs), sowie optimierte spektrale Phase (rot) für $Y(\text{H}_3^+)/Y(\text{H}^+)$ (81 μJ und $3.9\cdot 10^{-6}$ mbar)

Der Trend der systematischen Experimente zeigt, dass sich das Maximum des Verhältnisses $Y(\text{H}_3^+)/Y(\text{H}^+)$ für höhere Pulsenergien zu kleineren Pulsdauern und somit tendenziell kleineren Ionenausbeuten verschiebt, was mit den hier vorgestellten Ergebnissen in Einklang wäre. Der durch den GA optimierte Puls allerdings zeigt eine deutlich komplexere als eine quadratische spektrale Phase. Die zeitliche Halbwertsbreite beträgt $\Delta t \approx 65$ fs (**Abbildung 76**). Es ist jedoch durch die komplexe Form des Pulses möglich, dass zum Beispiel Nebenpulse mit einer signifikanten Intensität auftreten und die FWHM_t zur Beschreibung der Pulsdauer unzureichend ist.

Auch die Optimierung des reziproken Verhältnisses ($Y(H^+) / Y(H_3^+)$) führt zu insgesamt geringeren Ionenausbeuten als der 45 fs-Puls. Es ist jedoch klar zu erkennen, dass das H_3^+ -Signal hier bei entsprechender Skalierung für gleiche Höhe des H^+ -Signal deutlich kleiner ist.

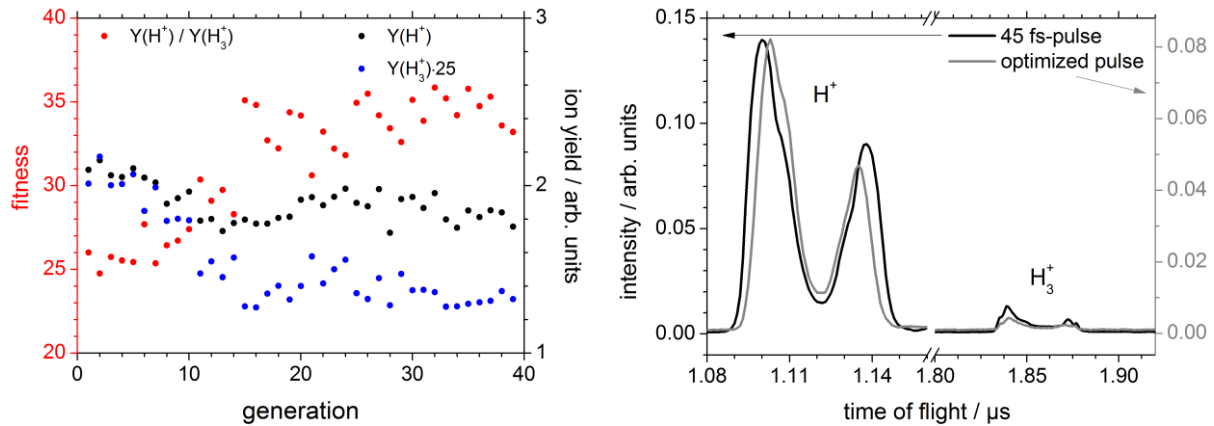


Abbildung 77 Fitness-Verlauf und Ionensignale für die Optimierung von $Y(H^+) / Y(H_3^+)$ (82 μJ und $4.0 \cdot 10^{-6}$ mbar)

Erstaunlicherweise ist der optimale Puls für die Optimierung des $Y(H^+) / Y(H_3^+)$ -Verhältnisses zwar deutlich länger ($\Delta t \approx 142$ fs), aber weit weniger komplex als für den umgekehrten Fall ($Y(H_3^+) / Y(H^+)$) (**Abbildung 78**).

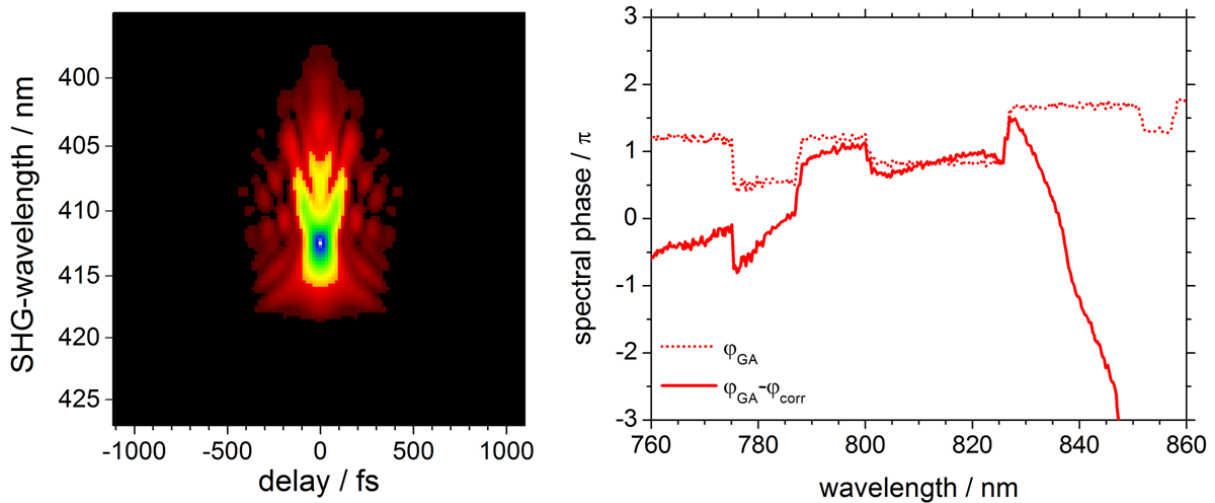


Abbildung 78 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 142$ fs), sowie optimierte spektrale Phase (rot) für $Y(H^+) / Y(H_3^+)$ (82 μJ und $4.0 \cdot 10^{-6}$ mbar)

Er lässt sich sogar durch eine zusätzliche quadratische Phase mit $\alpha = -500 \text{ fs}^2$ auf etwa 62 fs verkürzen (**Abbildung 110**). Dies impliziert, dass der optimierte Puls neben anderen starken Phasenanteilen auch einen positiven quadratischen Phasenanteil enthält. Bereits für die systematische Variation der quadratischen Phase hat sich gezeigt, dass bei höheren Pulsintensitäten eine positive lineare Phase zum höchsten Verhältnis für $Y(H^+) / Y(H_3^+)$ führt. Der genetische Algorithmus bestätigt somit dieses Ergebnis führt aber gleichzeitig neue Phasenanteile zu einer weiteren Steigerung des Verhältnisses ein.

Die bisherigen Ergebnisse der systematischen Phasenvariation sowie die Optimierung der Phase mit einem genetischen Algorithmus haben gezeigt, dass vor allem der negative lineare *chirp* einen starken Einfluss auf die Ionenausbeute des C_2H_6^+ sowie der Ethan-Fragmentionen hat und sich bestens eignet um Ionenausbeuten zu kontrollieren. Dabei ist der Einfluss der spektralen Phase deutlich abhängig von der Pulsenergie. Am ausgeprägtesten ist der *chirp*-Effekt für kleine Pulsenergien, bei denen es durch stark ausgeprägte negative quadratische Phasen zu einer deutlich größeren Ionenausbeute kommt. Ebenfalls beeinflusst werden kann das Verhältnis der Ionenausbeuten von H^+ und H_3^+ , wobei die Optimierung mittels des genetischen Algorithmus jedoch zeigt, dass für diese *intra-charge-state control* weit kompliziertere Pulsformen als der lineare *chirp* benötigt werden.

4.3.3 Fragmentation CH_3^+

Zusätzlich zu der bereits beschriebenen *intra-charge-state control*, die mit der quadratischen oder einer komplizierteren spektralen Phase ausgeübt werden kann, findet sich unter den Ethan-Fragmentionen ein weiteres Beispiel einer Kontrolle, die ebenfalls durch den linearen *chirp* ausgeübt werden kann und sich am CH_3^+ erläutern lässt. Wie bereits beschrieben, weist dieses Ion ein etwas komplexeres Diskriminierungsmuster im TOF-Spektrum auf, welches in **Abbildung 79** genauer dargestellt ist.

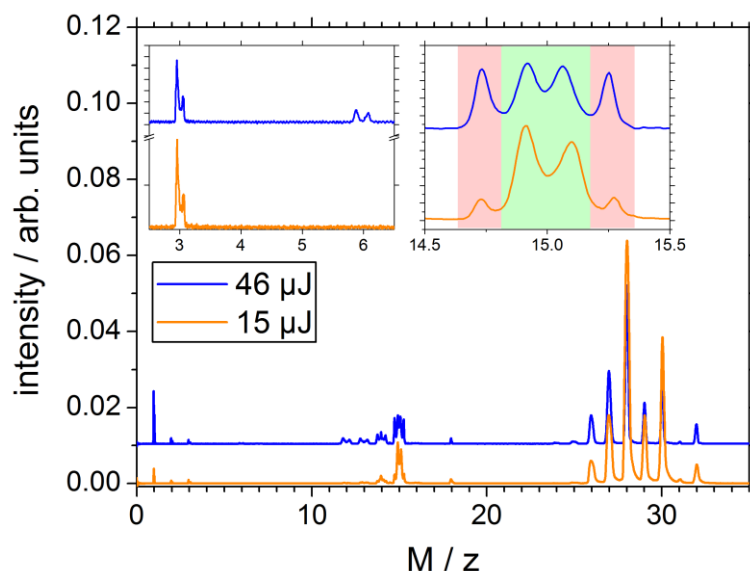


Abbildung 79 Flugzeit TOF-MS-Spektren von Ethan;
TOF-Experiment, 45 fs, $1.6 \cdot 10^{14} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ (46 μJ), $6.0 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Es werden jeweils Vor- und Rückläufersignale für zwei unterschiedliche Reaktionskanäle beobachtet. Das grün hinterlegte CH_3^+ wird mit einem relativ geringen KER von $< 0.7 \text{ eV}$ gebildet. Es ist daher anzunehmen, dass es aus dem Zerfall des monokationischen C_2H_6^+ stammt,

während das mit ≈ 2.5 eV gebildete, rothinterlegte CH_3^+ aus dem dikationischen $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ stammt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei niedrigeren Pulsenergien ($15 \mu\text{J}$) mehr CH_3^+ mit niedriger kinetischer Energie gebildet wird als CH_3^+ mit hoher kinetischer Energie. Wird die Pulsenergie erhöht ($46 \mu\text{J}$), so wird die CH_3^+ -Bildung aus dem doppelt geladenen *precursor ion* wahrscheinlicher. Es wird mehr CH_3^+ mit hoher kinetischer Energie gebildet. Die Pulsenergie spielt also erwartungsgemäß eine wichtige Rolle für das Verhältnis zwischen Doppel- und Einfachionisation und damit auch für das Auftreten der entsprechenden Fragmentionen.

Es stellt sich nun die Frage, ob das Verhältnis der CH_3^+ -Ionen mit geringer kinetischer Energie zu denen mit hoher kinetischer Energie ($Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{higher KE})$) auch bei gleicher Pulsenergie über den linearen *chirp* reguliert werden kann. Da die getrennte Integration der Ionenausbeuten für die einzelnen Reaktionskanäle aufgrund der sich überlagernden TOF-Signale nicht eindeutig möglich ist, wurden für die folgende Betrachtung, wie auch für die später vorgestellte Optimierung durch den genetischen Algorithmus, nur die Amplitude Y_{max} der Signale betrachtet. Wie **Abbildung 80** veranschaulicht, nehmen die Amplituden beider CH_3^+ -Signale mit steigendem α -Wert zunächst zu. Das CH_3^+ -Verhältnis kann durch den linearen *chirp* beeinflusst werden, da die Veränderung der Ionenausbeuten aus beiden Signalen jedoch nicht für beide Signale gleich verläuft.

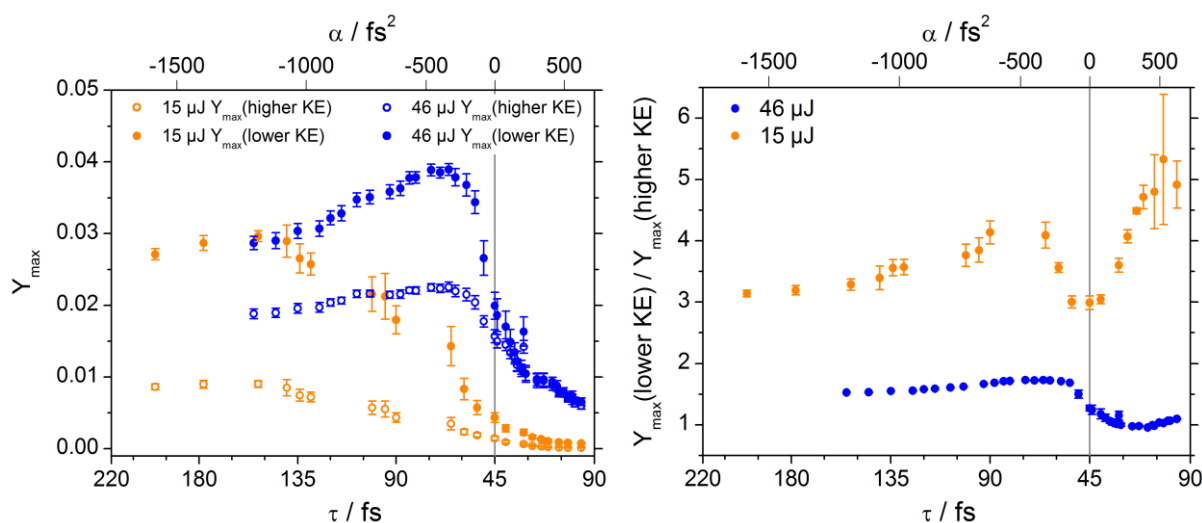


Abbildung 80 links: Amplituden ($Y_{\text{max}} = Y_{\text{max}(\text{fw})} + Y_{\text{max}(\text{bw})}$) der unterschiedlichen CH_3^+ -Signale für $15 \mu\text{J}$ und $46 \mu\text{J}$; rechts: Verhältnis der Amplituden von CH_3^+ mit niedriger kinetischer Energie zu CH_3^+ mit hoher kinetischer Energie [adaptiert nach 108]

Für eine Pulsenergie von $15 \mu\text{J}$ ist $Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{higher KE})$ bei $\alpha = 0 \text{ fs}^2$ am kleinsten, also der Anteil an hochenergetischem CH_3^+ am höchsten. Mit steigendem Betrag des α wächst das Verhältnis sowohl für $\alpha < 0 \text{ fs}^2$ als auch für $\alpha > 0 \text{ fs}^2$ an. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Verhältnis zwischen den beiden Reaktionskanälen zu einem großen Teil durch die Peakintensität der gechirpten Pulse bestimmt wird, da die Entwicklung des Verhältnisses für positive und negative *chirps* sehr ähnlich ist. Auch dass das hochenergetische CH_3^+ für diesen Puls

den größten Anteil des gesamten CH_3^+ -Signals zeigt, passt in dieses Bild, da die Peakintensität für den 45 fs-Puls am höchsten ist. Anders sieht das Bild jedoch für eine Pulsenergie von 46 μJ aus. Hier ist eindeutig zu erkennen, dass ein negativer *chirp* das CH_3^+ -Verhältnis zu Gunsten des niederenergetischeren CH_3^+ beeinflusst, während ein positiver *chirp* zu einer Bevorzugung des hochenergetischen CH_3^+ führt.

Das Verhältnis der CH_3^+ -Amplituden ist also stark abhängig vom *chirp*-Parameter und seinem Vorzeichen. Am Verhältnis für einen Puls von 67 fs bei $\alpha > 0 \text{ fs}^2$, welcher im Bereich des Minimums von $Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{higher KE})$ liegt, ist sogar zu erkennen, dass die Amplitude des hochenergetischen CH_3^+ auf dieselbe Höhe wie die des niedrigerenergetischen CH_3^+ angewachsen ist, diese sogar etwas übersteigt (**Abbildung 81**).

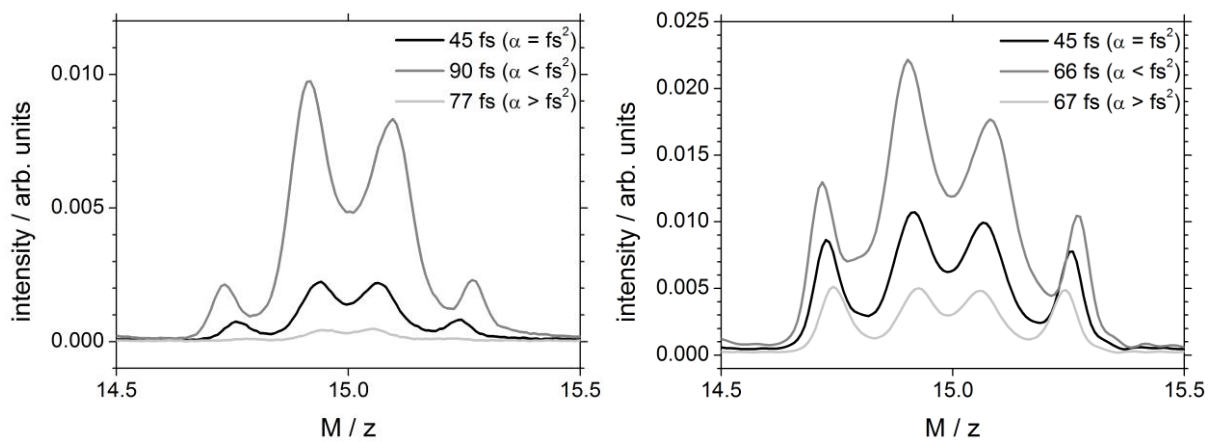


Abbildung 81 Ionensignale für das CH_3^+ bei 15 μJ (links) und 46 μJ (rechts) für jeweils einen Puls mit $\alpha = 0 \text{ fs}^2$, $\alpha < 0 \text{ fs}^2$ und $\alpha > 0 \text{ fs}^2$, bei dem ein Extrempunkt des $Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{lower KE})$ -Verhältnisses liegt.

Es ist also mithilfe eines linearen *chirp* möglich Ethan zu ionisieren und dabei entweder einen einfach oder einen doppelt geladenen Zustand zu favorisieren. Diese Art der Kontrolle zwischen Einfach- und Doppelionisierung, welche sich im Verhältnis von niedrigerenergetischem zu hochenergetischem CH_3^+ niederschlägt, kann daher als *inter-charge-state control* (engl. für Kontrolle zwischen unterschiedlichen Ladungszuständen) klassifiziert werden (**Abbildung 82**).

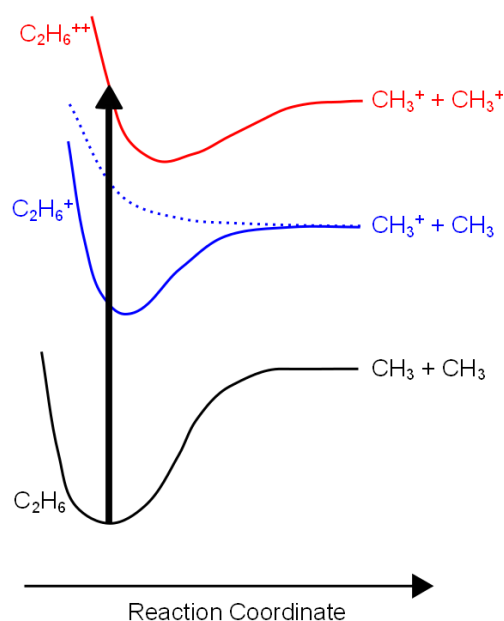


Abbildung 82 inter-charge-state control im Ethan[109]

Um mehr über die Kontrolle der beiden CH_3^+ -Reaktionskanäle zu erfahren und die optimalen Phasenbedingungen für die Bevorzugung des einen beziehungsweise die Unterdrückung des anderen Signals zu finden, wurde die spektrale Phase mit einem genetischen Algorithmus nach der in **3.1.1.3 Implementierung des genetischen Algorithmus** vorgestellten Methode für das CH_3^+ -Verhältnis optimiert. Dabei wurde sowohl $Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{higher KE})$ als auch $Y_{\text{max}}(\text{higher KE}) / Y_{\text{max}}(\text{lower KE})$ als zu optimierende Größe eingesetzt. Die für $Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{higher KE})$ erhaltenen Ergebnisse sind in **Abbildung 83** dargestellt.

Wie bereits in **3.1.1.3 Implementierung des genetischen Algorithmus** erwähnt, erfolgt die Auffindung der Amplituden Y_{max} für die CH_3^+ -Signale automatisiert. Anhand der Fitnesswerte ist zu erkennen, dass dies in den meisten Fällen erfolgreich verläuft. Lediglich für die in **Abbildung 83** grau dargestellten Fitnesswerte ergaben sich Schwierigkeiten. Dies ist auf sehr kleine CH_3^+ -Signale zurückzuführen. Die automatische Auffindung der Peaks beruht darauf, dass das Ionensignal in vier Bereiche geteilt wird, die jeweils einen der Peaks enthalten, sodass dann der Maximalwert für jeden Bereich als Y_{max} ausgelesen werden kann. Die äußersten Grenzen und die Mitte des Signals werden dazu per Hand bestimmt. Die weitere Unterteilung erfolgt über die automatische Bestimmung der Minima zwischen dem jeweiligen hochenergetischen und seinem benachbarten niederenergetischen Peak. Werden die CH_3^+ -Signale insgesamt sehr klein, so sind unter Umständen diese Minima nicht ausgeprägt genug, um von dem Programm gefunden zu werden oder es sind keine richtigen Minima vorhanden, sodass der higher KE-Peak nur als eine Schulter des Signal zu erkennen ist. Die Maxima-Findung verläuft daher in solchen Fällen fehlerhaft, und es kann zu zu großen Fitnesswerten kommen. Dies führt jedoch nicht zu

größeren Problemen, da die entsprechenden Phasen in den nächsten Generationen erneut überprüft werden, wobei die Ergebnisse entweder aufgrund zu kleiner Ionensignale unter das Ausschlusskriterium fallen oder die Maxima beim erneuten Testen der Phase richtig bestimmt werden. Für die Optimierung eines Verhältnisses besteht jedoch generell die Schwierigkeit, dass sich die Fitness, wenn ein Signal unter die Nachweisgrenze fällt unverhältnismäßig ansteigt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Y_{\max} bei verschwindenden Ionensignalen einen durch Rauschen hervorgerufenen, negativen Wert annimmt, was zu einer negativen Fitness führt. Aus diesen Gründen wurde eine untere Grenze für die Amplituden der Ionensignale festgelegt, die erreicht werden muss. Ist dies nicht der Fall, so wird die Fitness gleich Null gesetzt. Daher können die gefundenen Pulse immer nur als optimale Pulse unter der gesetzten Randbedingung betrachtet werden und es ist mit diesen Einschränkungen nicht möglich den optimalen Puls für den Fall zu finden, dass eins der beiden Signale vollständig unterdrückt wird.

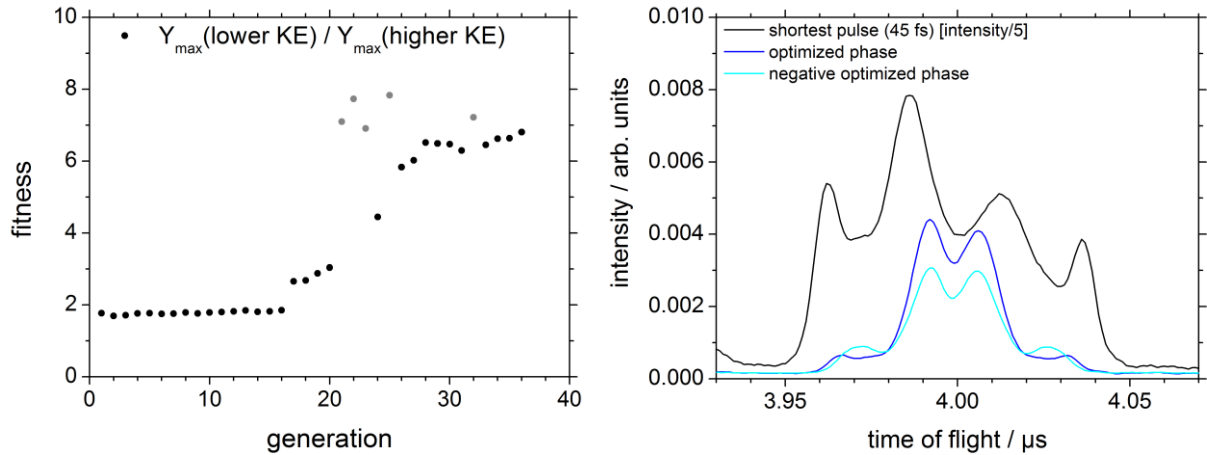


Abbildung 83 Fitness-Verlauf und CH_3^+ -Signal für die Optimierung von $Y_{\max}(\text{lower KE}) / Y_{\max}(\text{higher KE})$ ($80 \mu\text{J}$ und $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) [Daten veröffentlicht in 109]

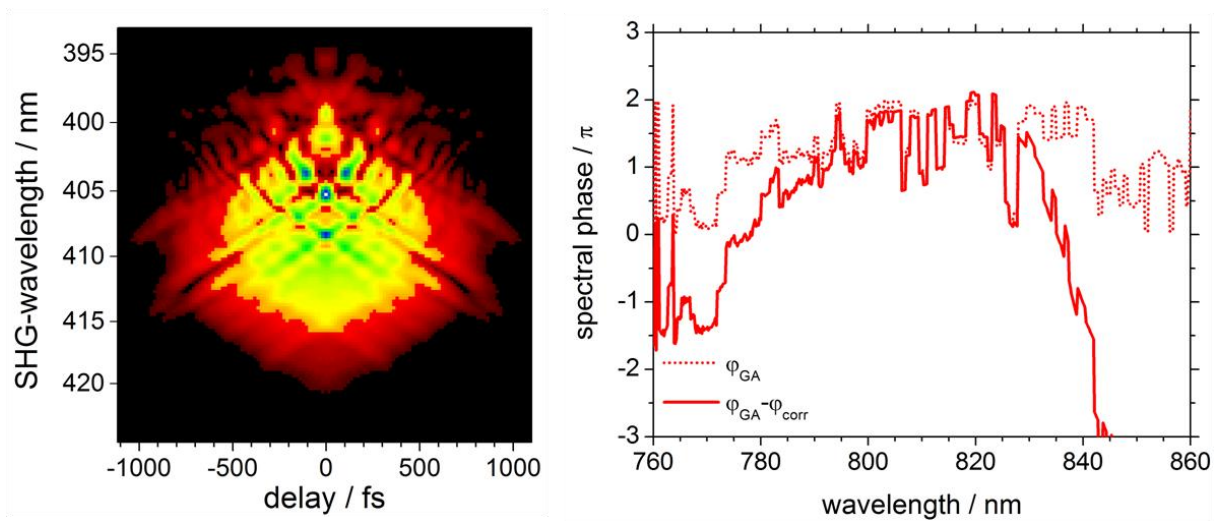


Abbildung 84 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t > 400 \text{ fs}$), sowie optimierte spektrale Phase (rot) für $Y_{\max}(\text{lower KE}) / Y_{\max}(\text{higher KE})$ ($80 \mu\text{J}$ und $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) [Daten veröffentlicht in 109]

Nicht überraschend ist, dass das Verhältnis $Y_{\max}(\text{lower KE}) / Y_{\max}(\text{higher KE})$ für kleine Ionensignale am größten ist. Der optimale Puls hat eine komplizierte spektrale Phase und eine große Pulsdauer von $\Delta t > 400$ fs (**Abbildung 84**). Das führt dazu, dass die Spitzenintensität des Pulses recht klein wird, wodurch die Einfachionisierung, die zu CH_3^+ mit niedrigerer KE führt mit höherer Wahrscheinlichkeit abläuft. Dass die CH_3^+ -Kontrolle jedoch kein reiner Intensitätseffekt ist, zeigt sich, wenn die optimierte Phase mit umgekehrten Vorzeichen auf den Puls geprägt wird. Es ergibt sich ebenfalls ein sehr kleines Ionensignal (**Abbildung 83** in hellblau) das jedoch ein viel kleineres $Y_{\max}(\text{lower KE}) / Y_{\max}(\text{higher KE})$ -Verhältnis aufweist.

Das umgekehrte Verhältnis $Y_{\max}(\text{higher KE}) / Y_{\max}(\text{lower KE})$ war einfacher zu optimieren, da die Signalgröße für den höchsten Wert dieses Verhältnisses in der Größenordnung des Signals für den 45 fs-Puls lag und somit keine Schwierigkeiten mit dem Schwellenwert oder der Auffindbarkeit der Minima entstanden (**Abbildung 85**).

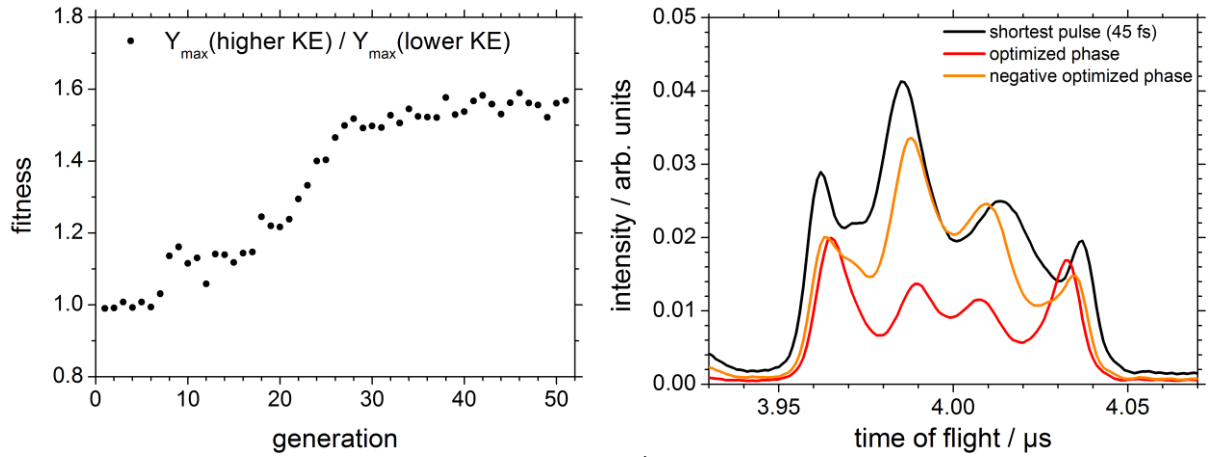


Abbildung 85 Fitness-Verlauf und CH_3^+ -Signal für die Optimierung von $Y_{\max}(\text{higher KE}) / Y_{\max}(\text{lower KE})$ (78 μJ und $4.2 \cdot 10^{-6}$ mbar) [Daten veröffentlicht in 109]

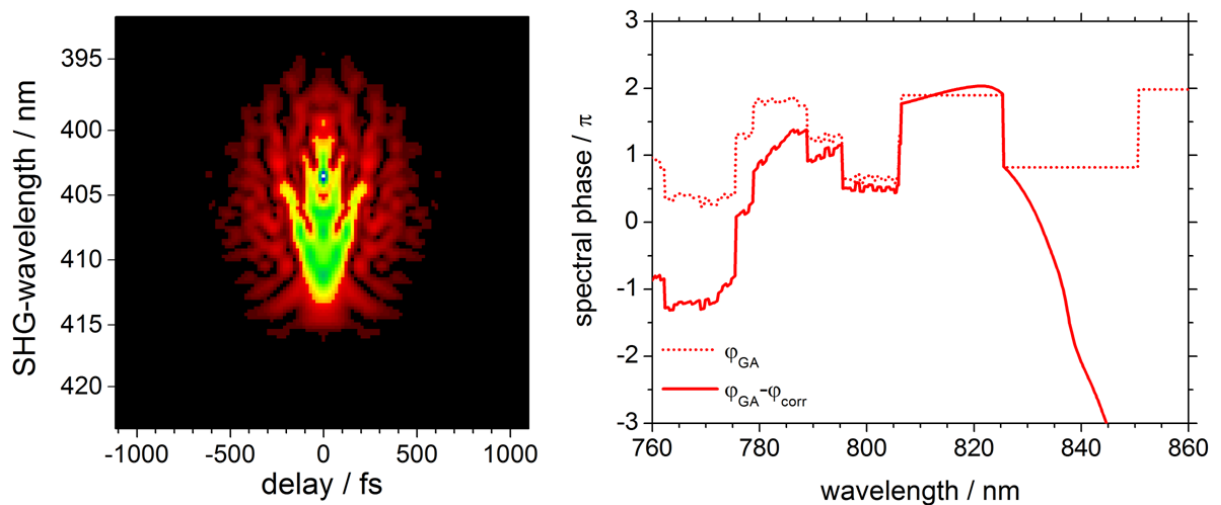


Abbildung 86 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 116$ fs), sowie optimierte spektrale Phase (rot) für $Y_{\max}(\text{higher KE}) / Y_{\max}(\text{lower KE})$ (78 μJ und $4.2 \cdot 10^{-6}$ mbar) [Daten veröffentlicht in 109]

Der optimale Puls hat eine Dauer von $\Delta t \approx 116$ fs (**Abbildung 86**) und lässt sich durch das zusätzliche Aufprägen einer quadratischen spektralen Phase mit $\alpha = -500$ fs² auf ungefähr 52 fs verkürzen (**Abbildung 112**).

Wiederum zeigt sich, wie im Fall der $Y(H^+) / Y(H_3^+)$ -Optimierung, dass die positive quadratische Phase eine wichtige Rolle für die Optimierung bestimmter Verhältnisse spielt. Auch im Falle der hier vorgestellten Optimierung hat sich die positive quadratische Phase bereits in den systematischen *chirp*-Variationsexperimenten als passende Phase für die Maximierung des $Y_{\max}(\text{higher KE}) / Y_{\max}(\text{lower KE})$ -Verhältnisses gezeigt. Dass tatsächlich das Vorzeichen der spektralen Phase von Bedeutung ist, beweist das entsprechende Ionensignal für einen Puls mit umgekehrter Phase. Für den optimierten Puls sind die Amplituden des hochenergetischen CH_3^+ -Signals deutlich ausgeprägter als die des niederenergetischen Signals. Für die optimierte Phase mit negativem Verhältnis bleibt die Ausbeute an hochenergetischem CH_3^+ beinahe gleich, die des niederenergetischen Signals wächst jedoch stark an, sodass das Verhältnis sich zu Ungunsten des $Y_{\max}(\text{higher KE})$ verändert.

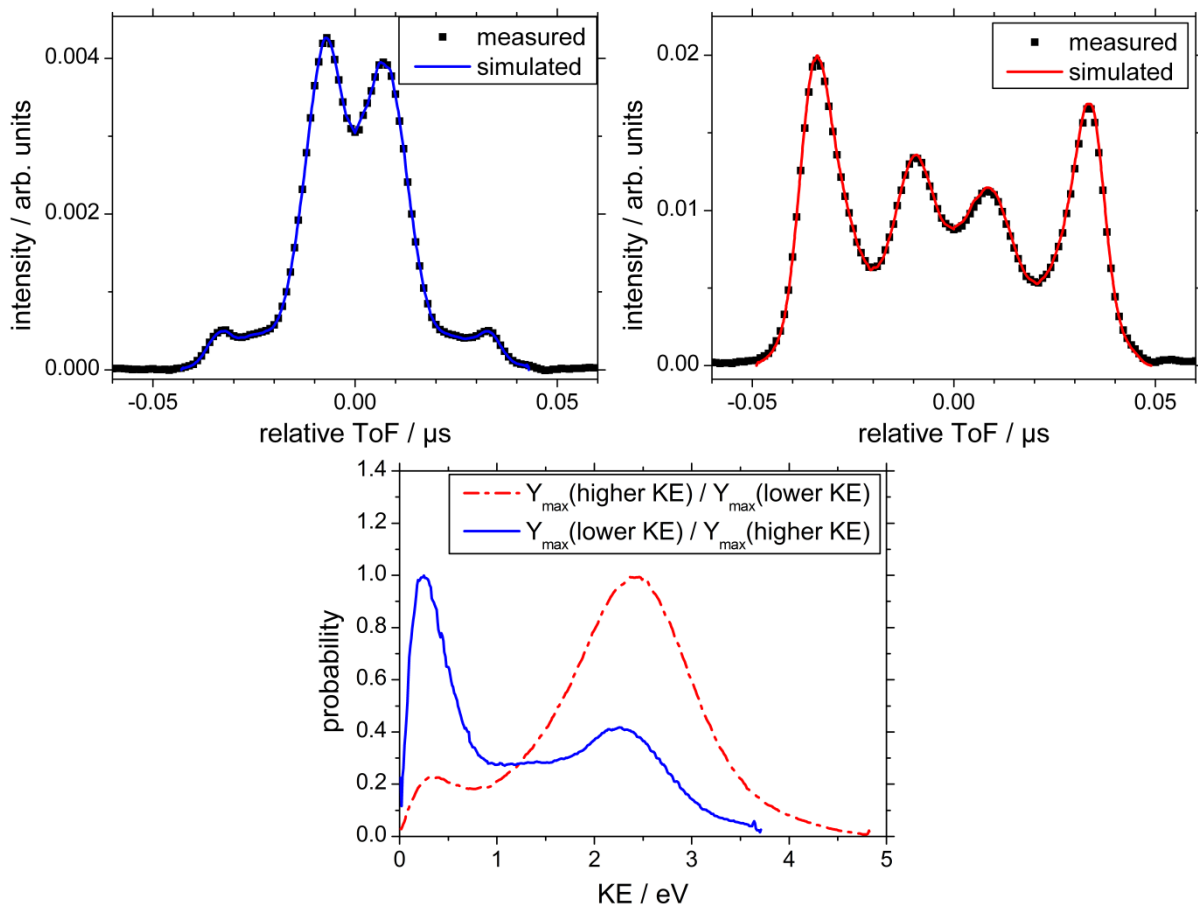


Abbildung 87 oben: TOF-Signale für die auf $Y_{\max}(\text{lower KE}) / Y_{\max}(\text{higher KE})$ (links) und $Y_{\max}(\text{higher KE}) / Y_{\max}(\text{lower KE})$ (rechts) optimierten Laserpulse; unten: KE-Verteilungen der CH_3^+ -Signale [109]

Mit Hilfe der TOF-Signale und unter Berücksichtigung der Diskriminierungseigenschaften des TOF-MS lassen sich die kinetischen Energieverteilungen für die optimierten CH_3^+ -Verhältnisse

simulieren (**Abbildung 87**). Das Programm dazu basiert ebenfalls auf einem genetischen Algorithmus und wurde von GUNTER URBASCH geschrieben.

Wie sich schon in den TOF-Signalen andeutet ist für die optimierten Signale ein deutlicher Unterschied in der KE-Verteilung zu beobachten. Beiden Verteilungen ist jedoch gemein, dass die niederenergetischen CH_3^+ -Ionen ein Maximum in der Verteilung bei etwa 0.4 eV und die hochenergetischen CH_3^+ eines bei etwa 2.5 eV aufweisen. Für die Optimierung von $Y_{\text{max}}(\text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{higher KE})$ beträgt das Amplitudenverhältnis zwischen CH_3^+ mit niedriger KE und CH_3^+ mit hoher KE ungefähr 1 : 0.4, während es für die Optimierung des entgegengesetzten Verhältnissen 0.2 : 1 beträgt.

4.4 CEP-Experimente

Nachdem bisher die Wirksamkeit des quadratischen Phasenanteils und der Phasenanteile höherer Ordnung diskutiert wurden, wird nun der Einfluss des vielleicht einfachsten Phasenterms betrachtet. Die CEP führt nicht zur Deformation der einhüllenden Funktion des Pulses, lediglich das Maximum des elektrischen Feldes verschiebt sich mit der CEP gegenüber dem Maximum der einhüllenden Funktion. Für Pulse mit vielen optischen Zyklen ist dieser Effekt nur von geringer bis zu vernachlässigender Bedeutung, in Pulsen mit wenigen optischen Zyklen kann er jedoch deutlich zu Tag treten und die Lokalisation von Elektronen entscheidend beeinflussen.[38,39,40,41,42,43,44]

Die dargestellten Experimente entstammen der gleichen Kooperation, wie die bereits in der Einleitung vorgestellten und ähneln diesen in vielen Belangen. Ein wesentlicher Unterschied ist, dass für die folgenden Experimente nicht nur die Ionensignale des D^+ und des Cl^+ sondern auch das Signal der bei der Ionisation von DCl entstehenden Elektronen untersucht wurde. Weiterhin wurden Experimente für verschiedene Pulsenergien durchgeführt. Das Cl^+ -Signal ähnelt für alle unterschiedlichen Pulsenergien (50 μJ , 100 μJ und 140 μJ) dem bereits in **Abbildung 3** gezeigten, da jedoch möglicherweise *space-charge* Effekte in diesen Messungen eine Rolle spielen, werden die Winkelverteilungen nicht gesondert diskutiert. CEP-gemittelte Cl^+ -Ionenverteilungen sind in **Abbildung 113** aufgeführt. Im Gegensatz zum Cl^+ -Signal weist das D^+ -Signal für höhere Pulsenergien deutliche Unterschiede auf, die im Folgenden diskutiert werden.

Wird das invertierte Ionensignal (**Abbildung 89**) über den Winkel integriert, so kann die kinetische Energieverteilung der Ionen erhalten werden. Diese wird in **Abbildung 88** für das D^+ bei verschiedenen Pulsenergien gezeigt. Für geringere Pulsenergien bis 100 μJ weist die Energieverteilung drei Peaks (bei ~ 5.5 eV, ~ 7 eV und ~ 9.6 eV) auf, von denen der mit der

niedrigsten Energie bei steigender Pulsenergie langsam verschwindet, während der mit der höchsten Energie wächst. Bei 125 μJ ist sind nur noch die zwei Peaks bei ungefähr 7 eV und > 9.6 eV zu erkennen. Für 160 μJ sind keine getrennten Peaks mehr auszumachen. Die am stärksten vertretene Energie liegt bei 9 eV und der Peak weist an beiden Flanken Schultern auf. Zudem werden bei höheren Pulsenergien auch D^+ Ionen mit einer kinetischen Energie oberhalb von 15 eV gebildet, die mit einer Energie von bis zu 25 eV auftreten. Bei den relativ hohen Laserintensitäten dieser Messungen ist anzunehmen, dass die hochenergetischen D^+ -Ionen auf den COULOMB-Zerfall von DCl^{2+} in D^+ und Cl^+ zurückzuführen sind.

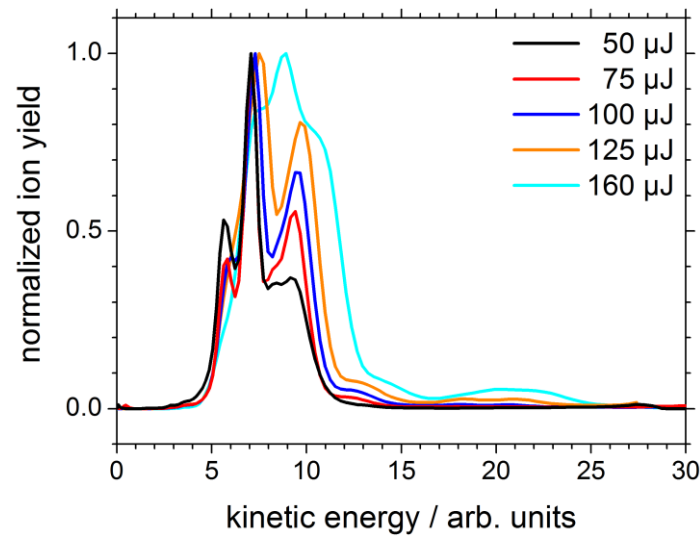


Abbildung 88 kinetische Energieverteilung der D^+ Ionen für verschiedene Pulsenergien

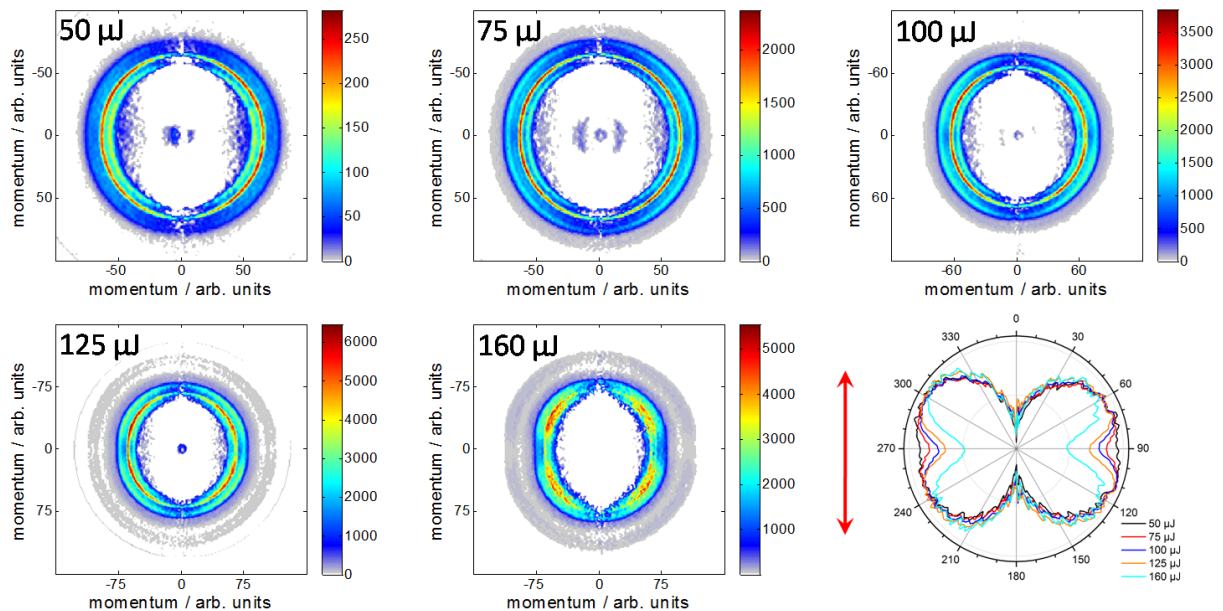


Abbildung 89 CEP-gemittelte, invertierte VM-Bilder für D^+ bei verschiedenen Laserpulsenergien und normierte Winkelverteilung des Ionensignals, Laserpolarisationsrichtung (roter Pfeil)

Das Auftreten dieser hochenergetischen D^+ Ionen kann auch als zunehmende Signalintensität im Randbereich der invertierten VM-Bilder beobachtet werden (**Abbildung 89**).

Die Winkelverteilung der D^+ Ionen ändert sich ebenfalls mit der Pulsenergie. Zwar weisen fast alle invertierten Bilder eher ringförmige Strukturen und ausgeprägte Ionensignale im Winkel von ungefähr 60° zur Laserpolarisationsachse auf, doch die Menge der Ionen senkrecht zur Laserpolarisation unterscheidet sich für unterschiedliche Pulsenergien stark. Mit zunehmender Pulsenergie werden deutlich weniger Ionen im 90° -Winkel zur Laserpolarisation gefunden. Außerdem scheinen für eine Pulsenergie von $160 \mu\text{J}$ die Maxima im Ionensignal eher in Winkeln von 45° zur Laserpolarisation aufzutreten, wie nach theoretischen Rechnungen für die Ionisation von DCI zu DCI^+ erwartet wird [45].

Die an der Entstehung des D^+ beteiligten Prozesse, wie Ionisation, Elektronen-Rekollision und Dissoziation, scheinen in ihrem Einfluss auf die Winkelverteilung des D^+ demnach deutlich abhängig von der Laserpulsenergie zu sein. Bei hohen Pulsenergien ist so möglicherweise die Ionisation ausschlaggebend für die Winkelverteilung des D^+ . Bei geringeren Pulsenergien ist Ionenausbeute, wie in **Abbildung 3** gezeigt, bei ca. 60° zur Laserpolarisation am größten, wobei die Ausbeute der Ionen senkrecht zur Polarisationsrichtung mit abnehmender Pulsenergie deutlich zunimmt. Für die kleinste Pulsenergie ist die senkrechte Ionenausbeute fast so groß wie die bei 60° . Für kleine Pulsenergien ist demnach die Modifikation der DCI^+ -Orientierung nach der Ionisation deutlich stärker ausgeprägt.

Im Kontrast zu den Winkelverteilungen der Fragmentionen, zeigen die Elektronen (**Abbildung 90**) eine deutlich verschiedene Abhängigkeit von der Laserpolarisation.

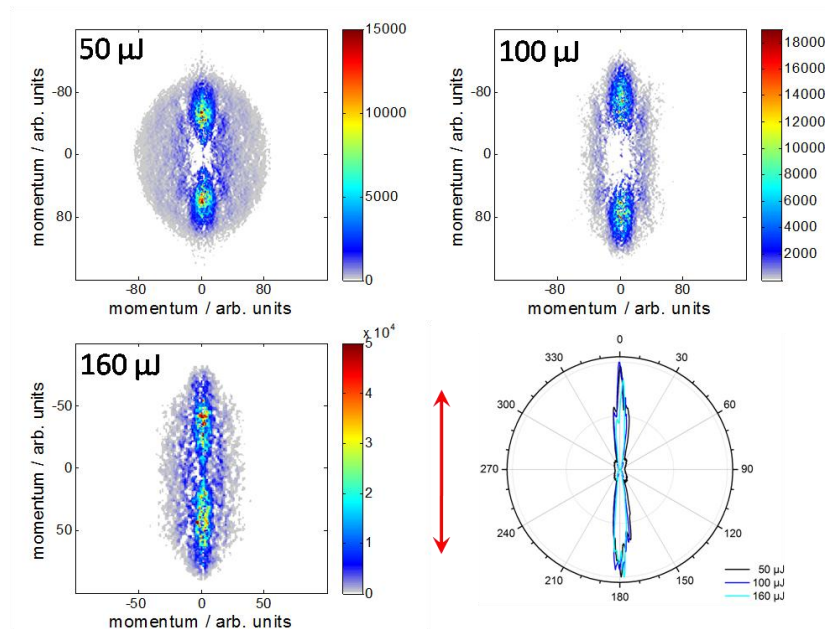


Abbildung 90 CEP-gemittelte, invertierte VM-Bilder für DCI-Elektronen bei verschiedenen Laserpulsenergien und normierte Winkelverteilung des Ionensignals, Laserpolarisationsrichtung (roter Pfeil), Impulsachse für VM-Bilder aufgrund unterschiedlicher U_{Repeller} in unterschiedlichen Einheiten

Sie treten hauptsächlich und mit nur wenigen Grad Abweichung in Winkeln von 0° und 180° zur Laserpolarisation auf. Sie folgen somit in ihrer Bewegung dem Laserfeld und treten, der bereits vorgestellten theoretischen Berechnung zufolge, in einem Winkel von ungefähr 45° zur Molekülachse aus dem DCI aus. Die Elektronen erreichen kinetische Energien von bis zu 60 eV. Es stellt sich nun die Frage, ob und inwiefern die CEP die Ionisation beziehungsweise Dissoziation und den Austritt der Elektronen aus dem DCI-Molekül beeinflusst. Gibt es eine bevorzugte Seite des Moleküls an der der Austritt stattfindet? Für die Beantwortung dieser Fragen wird der Asymmetrieparameter aller beteiligten Spezies (D^+ , Cl^+ und Elektronen) bei einer Pulsenergie von $50 \mu J$ betrachtet.

Dieser ist in Abhängigkeit von CEP und Ionen- beziehungsweise Elektronenenergie in **Abbildung 91** dargestellt. Außerdem ist die über die CEP integrierte, energieabhängige Ausbeute für D^+ und Cl^+ Ionen sowie für die Elektronen gezeigt. Sowohl für D^+ als auch für Cl^+ ist zu erkennen, dass der Asymmetrieparameter mit der CEP variiert. Diese Variation zeigt dabei eine leichte Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Ionen. Der Asymmetrieparameter kann jedoch in jeweils zwei Energieintervallen für jedes Ion als energieunabhängig betrachtet werden. Diese Energieintervalle sind für D^+ 4.0-8.0 eV und 8-14 eV beziehungsweise für Cl^+ 0.3-0.9 und 1-1.5 eV. Zwischen beiden Intervallen findet sowohl für D^+ als auch für Cl^+ ein leichter Versatz zur CEP für die Variation des Asymmetrieparameters statt. Weiterhin ist die Asymmetrie für die höherenergetischen Ionen etwas stärker ausgeprägt.

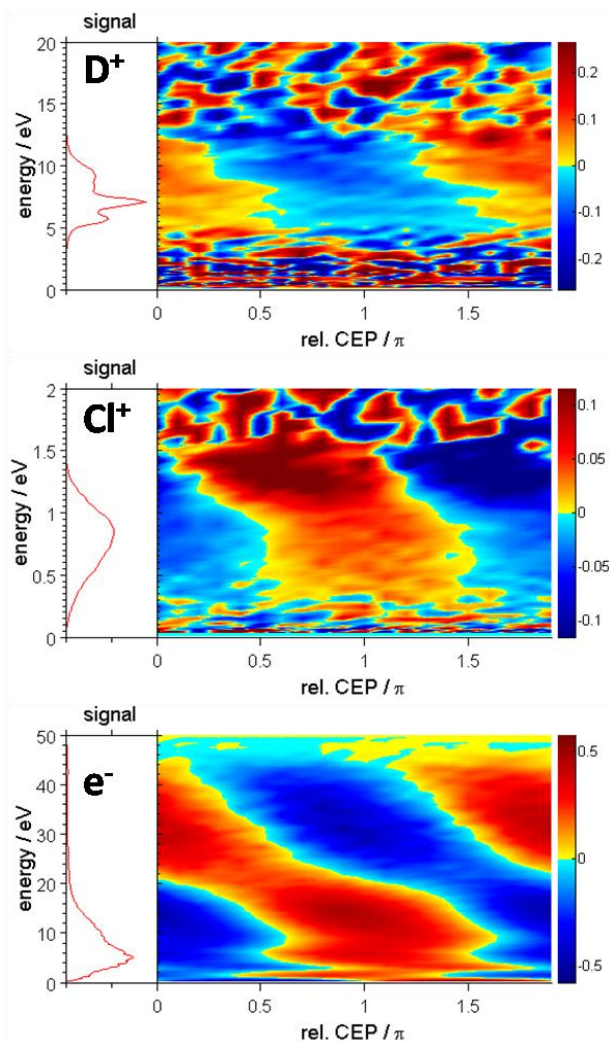


Abbildung 91 energieabhängiger Asymmetrieparameter für D^+ , Cl^+ und die Elektronen bei $50 \mu J$

Unterhalb von 4.0 eV (D^+) und 0.3 eV (Cl^+) sowie oberhalb von 14.0 eV (D^+) und 1.5 eV (Cl^+) kann keine Abhängigkeit der Ionensignale von der CEP beobachtet werden. Die Asymmetrie der DCI-Elektronen ist von ihrem Verlauf her sehr ähnlich zu denen des Xenons (**Abbildung 44**). Für Elektronen mit Energien von < 20 eV ist die Asymmetrie annähernd unabhängig von der

Energie. Für Elektronen mit höheren Energien verschiebt sich die Asymmetrie deutlich mit der Energie. Dieses Verhalten kann [106] folgend in der gleichen Art erklärt werden wie für entsprechende Xenon-Elektronen. Diese entstehen zu einem großen Anteil mit relativ geringen Energien (< 25 eV) indem sie das Xenon-Atom direkt verlassen. Nur ein kleiner Anteil wird im Laserfeld beschleunigt und trifft anschließend erneut auf den Kern, von dem diese Elektronen dann elastisch gestreut werden. Dieser Teil der Elektronen kann deutlich höhere Energien erreichen, deren Maximalbetrag nach **Gleichung 2.45** von den experimentellen Bedingungen abhängt. Sie ergeben ein charakteristisches Plateau im hochenergetischen Teil des Photoelektronenspektrums.[83]

Der Asymmetrieparameter für Elektronen mit Energien < 20 eV ist zusammen mit denen der Fragmentionen D^+ und Cl^+ in **Abbildung 92** dargestellt. Alle Asymmetrieparameter variieren mit der CEP. Die Variation des D^+ - beziehungsweise des Cl^+ -Asymmetrieparameters beträgt zwischen 0.05 und -0.05. Die der Elektronen ist etwas zehnmal so ausgeprägt. Daraus kann geschlossen werden, dass die CEP besonderen Einfluss auf die Ionisation ausübt. Wie bereits in **Abbildung 4** gezeigt ist die Variation des Asymmetrieparameters für D^+ und Cl^+ entgegengesetzt, das heißt um π verschoben. Der Asymmetrieparameter der Elektronen zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf zu dem des Cl^+ . Die Elektronen scheinen daher vorwiegend näher auf der Seite des Cl^+ aus dem Molekül auszutreten. In Anbetracht dessen, dass die für die Ionisierung infrage kommenden HOMOs des Moleküls die zwei entarteten 3p-Orbitale des Cl sind [45], erscheint dies sinnvoll.

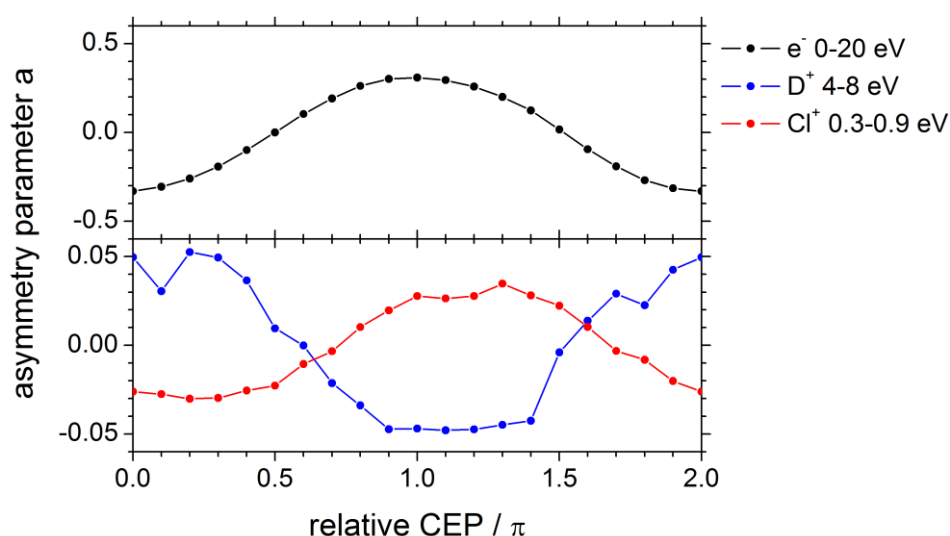


Abbildung 92 CEP-abhängiger Asymmetrieparameter für die Elektronen (oben), D^+ und Cl^+ (unten) bei einer Pulsenergie von 50 μJ

Die winkelabhängigen Signale sind für vier ausgewählte relative CEP ($\varphi_{0,\text{rel}} = 0\pi, 0.5\pi, 1\pi \wedge 1.5\pi$) außerdem in **Abbildung 93** dargestellt. Insbesondere die bevorzugte Richtung des Austritts der Elektronen aus dem Molekül ist dabei leicht zu erkennen. Für relative CEP von $\varphi_{0,\text{rel}} = 0.5\pi \wedge 1.5\pi$ ist der Austritt des Elektrons aus dem Molekül nach oben und nach unten etwa gleich häufig. Die Elektronen-Asymmetrie ist null. Auch die Asymmetrie der D^+ -Ionen und Cl^+ -Ionen ist für diese CEP etwa null. Dies bedeutet, dass die Ionisation des Moleküls bei diesen CEP gleich wahrscheinlich ist, für die beiden Fälle, dass das Cl nach oben oder nach unten zeigt. Anders sieht es bei einer relativen CEP von $\varphi_{0,\text{rel}} = 0\pi \vee 1\pi$ aus. Die Elektronen treten für $\varphi_{0,\text{rel}} = 0\pi$ bevorzugt nach oben aus dem Molekül aus, während sie bei $\varphi_{0,\text{rel}} = 1\pi$ bevorzugt nach unten austreten. Dies steht im Gegensatz zum Verhalten der D^+ -Ionen, auch wenn dies anhand der Winkelverteilungen nicht gut zu erkennen ist und erst durch Betrachtung des Asymmetrieparameters deutlich zutage tritt. Demzufolge entspricht die Austrittsrichtung der Elektronen auch der der Cl^+ -Ionen. Die bevorzugte Orientierung des Moleküls für die Ionisation ist demnach im 45° -Winkel, dabei für $\varphi_{0,\text{rel}} = 0\pi$ mit dem Cl nach oben und für $\varphi_{0,\text{rel}} = 1\pi$ mit dem Cl nach unten.

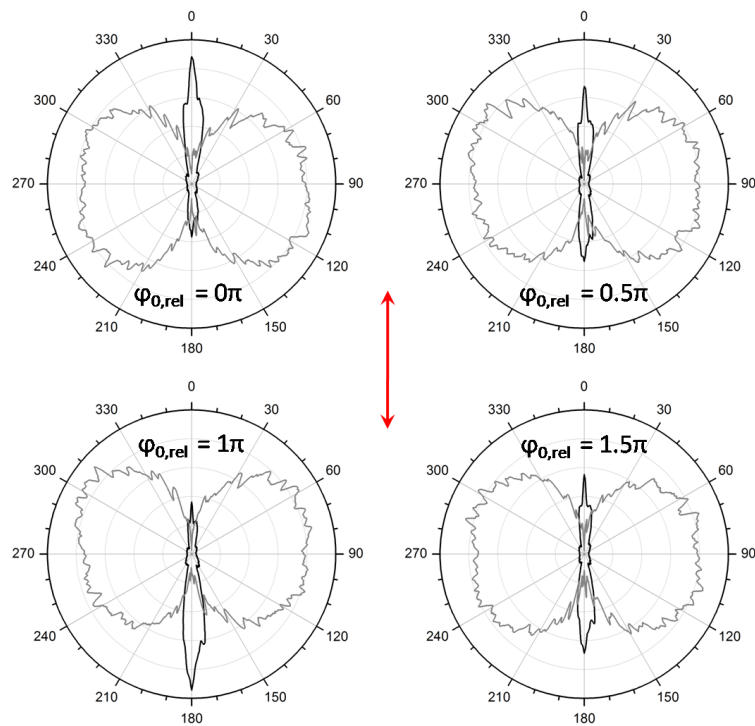


Abbildung 93 Winkelabhängige D^+ -Verteilung (x 100, grau) und Elektronen-Verteilung (schwarz) bei einer Pulsenergie von 50 μJ für verschiedene relative CEP

Für Experimente mit höheren Pulsenergien ergibt sich für die Asymmetrieparameter im Prinzip dasselbe Ergebnis (**Abbildung 94, Abbildung 114**). Die Asymmetrien von D^+ und Cl^+ variieren mit der CEP und sind etwa um π verschoben. Beim Vergleich der Daten muss berücksichtigt

werden, dass die D^+ - und Elektronen Experimente bei 160 μJ und die Cl^+ -Experimente bei 140 μJ durchgeführt wurden. Die hier gezeigten Asymmetrien weisen gegenüber den für 50 μJ eine deutliche Verschiebung gegenüber der relativen CEP auf (etwa 0.4π). Es ist also möglich, dass auch zwischen dem Datensatz bei 140 μJ und dem bei 160 μJ eine kleine intensitätsbedingte CEP-Verschiebung auftritt, die im Weiteren nicht berücksichtigt wird. Die Asymmetrie der Elektronen, welche das Molekül direkt verlassen, stimmt im Verlauf mit der der Cl^+ -Ionen überein und ist deutlich stärker ausgeprägt als die Asymmetrie beider Ionen. Auch hier kann also davon ausgegangen werden, dass die Elektronen das Molekül näher bei Cl verlassen als bei D und dass die Ionisation eine wichtige Rolle in der CEP-Abhängigkeit spielt.

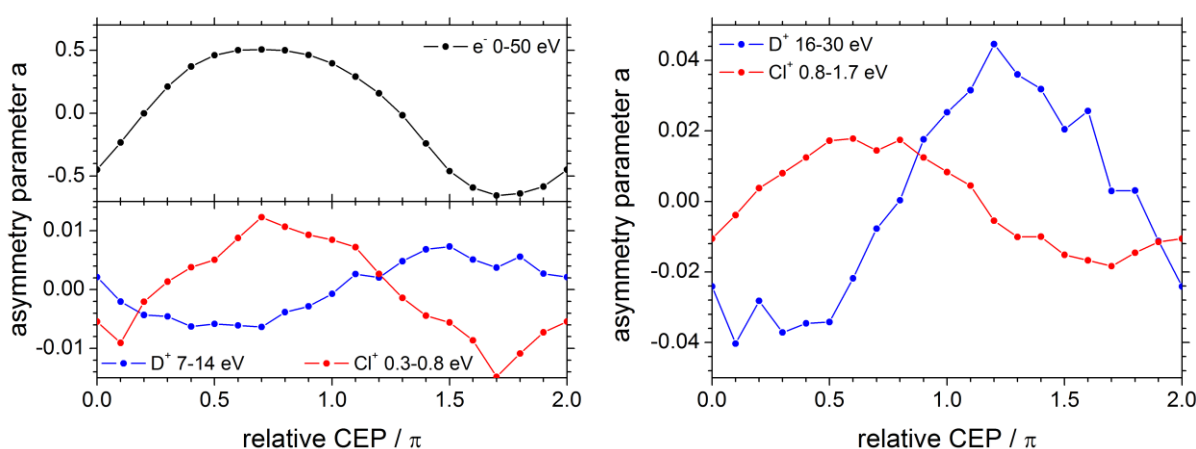


Abbildung 94 CEP-abhängiger Asymmetrieparameter für die Elektronen, D^+ und Cl^+ bei einer Pulsenergie von 160 μJ (beziehungsweise 140 μJ für Cl^+)

Auch für die hochenergetischen D^+ -Ionen (16-30 eV), die möglicherweise aus dem DCl^{2+} entstehen, kann eine ausgeprägte Asymmetrie beobachtet werden, diese ist zudem deutlicher als bei Ionen mit 7-14 eV. Wäre für die Doppelionisation ein ähnliches Verhalten wie für die Einfachionisation zu erwarten, so müsste die Asymmetrie für beide Ionenspezies um π verschoben sein. Dies folgt daraus, dass bei der höchsten Ionisationswahrscheinlichkeit im 45° je nach CEP vorwiegend Moleküle mit nach oben oder nach unten ausgerichtetem Cl ionisiert würden. Bei einer CEP-abhängigen Bevorzugung von nach oben ausgerichtetem Cl würde dabei das Cl^+ vorwiegend oben und das D^+ unten detektiert. Bei einer CEP-abhängigen Bevorzugung von nach unten ausgerichtetem Cl würde das Cl^+ vorwiegend unten und das D^+ oben detektiert. Die Verschiebung zwischen der D^+ und der Cl^+ -Asymmetrie weicht hier jedoch von π ab. Der Ursprung dieser Abweichung kann möglicherweise zum Teil auf die unterschiedlichen Pulsenergien der beiden Experimente zurückgeführt werden, es ist aber auch möglich, dass die komplizierteren Abläufe der Doppelionisation dazu führen. Der genaue Mechanismus kann anhand der vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

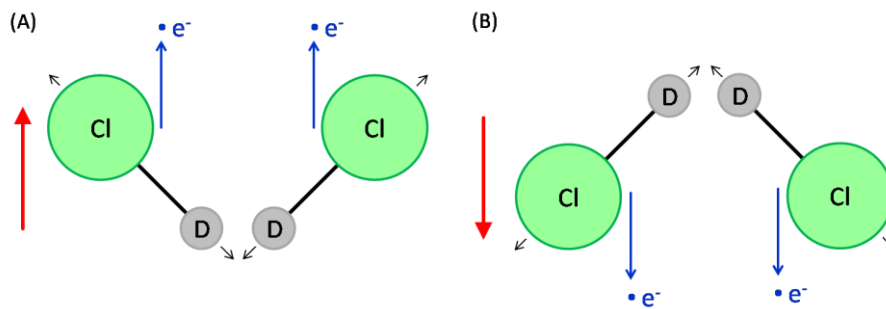


Abbildung 95 bevorzugte Orientierung bei der Ionisation der DCl-Moleküle und Austrittsrichtung der Elektronen (blau), (A) bei nach oben gerichtetem, maximalem elektrischen Feldvektor, (B) bei nach unten gerichtetem, maximalem elektrischen Feldvektor

Die Ionisationswahrscheinlichkeit der ungerichteter DCl-Moleküle ist also nicht nur abhängig von dem Winkel der Molekülachse zur Laserpolarisation sondern auch von der Ausrichtung zum maximalen elektrischen Feldvektor (**Abbildung 95**). Die CEP von *few-cycle* Pulsen kann daher dazu verwendet werden, Moleküle aus einem thermischen Ensemble nur in bestimmten Orientierungen zu ionisieren und so orientierte Molekülionen sowie Elektronen zu erzeugen. Die durch die Ionisation erzeugte Orientierung kann durch weitere Reaktionsschritte (Rekollision und Dissoziation) modifiziert werden. Dies scheint sich jedoch insbesondere bei hohen Pulsenergien durchzusetzen.

Insgesamt haben sich Ionisation und Dissoziation von DCl als abhängig von der CEP erwiesen. Besonders die freigesetzten Elektronen weisen eine starke CEP-Abhängigkeit in ihrer Freisetzungsrichtung auf. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Kontrolle mittels der CEP besonders während der Ionisation aktiv ist. Weiterhin hat die Laserintensität einen erheblichen Einfluss auf die Winkelverteilung der D^+ -Ionen. So scheint der Ionisationsprozess, welcher zu einer Hauptausbeute im Winkel von 45° zur Laserpolarisationsachse führen sollte, bei hohen Intensitäten einen stärkeren Einfluss auf die experimentelle Winkelverteilung zu haben als bei niedrigeren. Auch die CEP-Abhängigkeit der Asymmetrie in den Fragmentionenausbeuten scheint sich mit zunehmender Intensität etwas zu verschieben. Es ist jedoch nicht klar welcher Prozess der dissoziativen Ionisation dabei der ausschlaggebende ist und in welcher Weise dies von der Intensität abhängt.

5 Zusammenfassung

Inhalt der vorliegenden Doktorarbeit ist das Verständnis und die Kontrolle von fs-laserpulsinduzierter Ionisation und Dissoziation. Zur besonderen Eigenschaften der Femtosekundenpulse gehört neben einer Pulsdauer, die sich in der Größenordnung einer Molekülschwingung befindet, ein breites Spektrum. Außerdem entstehen durch die starke zeitliche Komprimierung der Laserenergie besonders intensive Laserfelder. Dies zusammengenommen ermöglicht es nun, in einem extrem kurzen Zeitraum Energie definiert auf ein Molekül zu übertragen und somit zu dessen gezielter Ionisation und Dissoziation zu führen. Eine zentrale Rolle spielt in diesem Zusammenhang die spektrale Phase des Laserpulses, welche den elektrischen Feldverlauf charakterisiert. Diese spektrale Phase und damit das Laserfeld können manipuliert werden. Zwei prominente Manipulationen sind die der *carrier-envelope phase*, was zu einem Versatz zwischen dem Maximum des elektrischen Feldes und der einhüllenden Funktion führt, und der lineare *chirp*, welcher für eine lineare Veränderung der Frequenz des Lichtfeldes mit der Zeit und gleichzeitig für eine zeitliche Verbreiterung des Pulses verantwortlich ist. Solche Veränderungen der spektralen Phase haben Auswirkungen auf die laserpulsinduzierte Ionisation und Dissoziation von Molekülen und können daher zur Kontrolle dieser Prozesse eingesetzt werden.

In dieser Arbeit wurden die Auswirkungen der CEP auf DCI und die Auswirkungen höherer Terme der spektralen Phase, wie der lineare *chirp*, auf Ethan und teilweise deuteriertes Ethan (CH_3CD_3) untersucht. Für die Untersuchung der CEP-Abhängigkeit wurden die entstehenden D^+ - und Cl^+ -Ionen sowie die ebenfalls freigesetzten Elektronen massen- und orts aufgelöst detektiert. Dies ermöglichte sowohl die Berechnung der kinetischen Energie der Teilchen, als auch die Betrachtung der Winkelverteilungen im Bezug auf die Laserpolarisation. Die Winkelverteilung der Fragmentionen ergab dabei, dass diese vorwiegend in einem Winkel von 60° zur Laserpolarisation entstehen, was den theoretisch für die Ionisation berechneten 45° [45] entgegensteht und durch weitere Modifikation in Rekollision und Dissoziation hervorgerufen wird. Die CEP spielt insofern eine entscheidende Rolle in der Ionisation, als dass durch sie kontrolliert werden kann, in welcher Orientierung die Moleküle bevorzugt ionisiert werden. Diese Orientierung wird in der Winkelverteilung der Fragmente abgebildet. Aus der Untersuchung des Verhältnisses zwischen den Ionen-/Elektronensignalen auf oberer und unterer Detektorhälfte bei senkrechter Laserpolarisation ergibt sich, dass für eine CEP φ_0 , bei der bevorzugt Cl^+ oben auftritt, D^+ bevorzugt unten auftritt. Für $\varphi_0 + \pi$ ist die Fragmentionenverteilung invers. Der richtungsabhängige Austritt der Fragmentionen aus dem DCI^+ ist demnach für die beiden Ionen entgegengesetzt abhängig (um π verschoben) von der CEP. Diese CEP-Abhängigkeit der

Austrittsrichtung ist für die Elektronen deutlich stärker ausgeprägt als für die Fragmentionen. Sie treten bevorzugt parallel zur Laserpolarisation und auf derselben Seite des Moleküls aus, zu der hin sich auch das Cl^+ bewegt. Dieses Ergebnis passt gut zu einer Ionisation aus den HOMOs, welches die zweifach entarteten 3p-Orbitale des Cl sind.

Die Manipulation der höheren spektralen Phasenterme erfolgte für 45 fs-Laserpulse mit einem 4f-Pulsformer. Die entstehenden Ionen wurden mit einem Flugzeitmassenspektrometer detektiert. Ein Flugzeitmassenspektrometer hat für die vorgestellten Experimente den Vorteil, dass alle entstehenden Ionenspezies eines Laserpulses gemeinsam detektiert werden können, sodass die Ausbeuten zueinander direkt in Bezug gesetzt werden können.

Zunächst wurde vor allem die H_3^+ -Entstehung aus Ethan einer genaueren Betrachtung unterzogen und durch ein PIPICO-Experiment bestätigt, dass das H_3^+ wie in [32] vorgeschlagen aus der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_3^+$ stammt. Die Reaktion läuft dabei über einen relativ langlebigen Übergangszustand (≈ 1.6 ps [107]) und führt zu einer KER von ungefähr 4-5 eV. Dass ein wichtiger Schritt dieser Reaktion der H-Austausch ist, konnte durch Experimente an teilweise deuteriertem Ethan gezeigt werden. Aus CH_3CD_3 entstehen durch Femtosekundenlaserionisation alle $(\text{H,D})_3^+$ -Spezies in einem Verhältnis, das annähernd dem entspricht, welches statistisch bei Betrachtung aller möglichen Übergangszustände zu erwarten ist.

Erweitert wurde das Verständnis der Ethan-Ionisation und -Dissoziation durch Experimente, welche auf die Kontrolle dieser Reaktionen abzielten. Es gelang durch die Anwendung einer quadratischen spektralen Phase die Ausbeuten aller Fragmentionen und des Mutterions des Ethans zu beeinflussen. Vor allem die *chirp*-Abhängigkeit der Mutterionenausbeute weist darauf hin, dass auch hier die Ionisation eine wichtige Rolle bei der Kontrolle der Reaktionen spielt. Insgesamt spielen aber auch hier mehrere Effekte eine Rolle. Zum einen steigt die Fragmentierung mit zunehmender Pulsdauer an, was somit vorrangig auf einen Pulsdauereffekt zurückzuführen ist. Zum anderen aber zeichnet sich eine klare Abhängigkeit der Ionisierungseffizienz von dem Vorzeichen des *chirp*-Parameters α ab. Beide Effekte zusammen führen dazu, dass die Ionenausbeute aller Ionen für negative lineare *chirps* ein Maximum durchlaufen und bei sehr großen negativen linearen *chirps* wieder kleiner werden. Dieser *chirp*-Effekt ist am ausgeprägtesten für kleine Laserintensitäten und wird mit steigender Pulsenergie von einem Intensitätseffekt überlagert.

Weiterhin wirkt sich der *chirp*-Effekt nicht auf alle Ionensorten gleich aus, sodass die quadratische Phase ebenfalls dazu verwendet werden kann, die Verhältnisse von Ionenausbeuten zu steuern. Es wurden zwei unterschiedliche Kontrollmechanismen identifiziert. Demnach ist es durch die

Verwendung einer quadratischen Phase ebenso möglich eine *intra-charge-state control* wie auch eine *inter-charge-state control* auszuüben. Als Beispiel für eine *intra-charge-state control* wurde die Kontrolle des H_3^+/H^+ -Verhältnisses gezeigt. Die *inter-charge-state control* ermöglicht im vorliegenden Fall, ausgehend von zwei unterschiedlich geladenen *precursor ions*, die Beeinflussung des Verhältnisses von CH_3^+ -Fragmentionen mit unterschiedlicher kinetischer Energie. Experimente mit dem teilweise deuterierten Ethan zeigten, dass die Beeinflussung der, der H_3^+ -Bildung vorangehenden, H-Migration durch die quadratische spektrale Phase nicht möglich war.

Nachdem sich die quadratische spektrale Phase als sehr effektives Mittel zur Beeinflussung der Ethanionisation und -dissoziation erwiesen hat, wurde der Einfluss höherer spektraler Phasenterme untersucht. Durch systematische Variation des kubischen *chirp*-Parameters β zeigte sich dabei, dass β zwar durchaus einen Einfluss auf die Ionenausbeuten ausübt, dieser Einfluss jedoch deutlich geringer ausfällt als der durch α erzielte. Auch eine Kombination beider *chirp*-Parameter führt nicht zu wesentlich höheren Ionenausbeuten, als die bereits durch α allein erreichten.

Um noch kompliziertere Phasen untersuchen zu können beziehungsweise um die spektrale Phase für eine bestimmte Ionenausbeute oder ein Ausbeutenverhältnis zu optimieren, wurde ein genetischer Algorithmus eingeführt. Dazu wurden die Ansteuerung der SLM zur Beeinflussung der spektralen Phase der Femtosekundenpulse, die Datenerfassung der Flugzeitmassenspektren und deren Auswertung für verschiedene Optimierungsmöglichkeiten automatisiert. Bei der Optimierung der spektralen Phase zur Erzeugung maximaler Ionenausbeuten einer einzelnen Spezies zeigte sich am Beispiel von H^+ und H_3^+ , dass die optimierten spektralen Phasen in der Regel einen hohen negativen linearen *chirp*-Anteil aufweisen. Dies lässt sich dadurch zeigen, dass die optimierten Pulse durch zusätzliches Aufprägen eines positiven linearen *chirp* signifikant verkürzt werden können. Auch das Ergebnis der optimierten Laserpulse ist, wie schon bei der systematischen Variation von α , von der Laserpulsintensität abhängig. So werden die optimalen Laserpulse mit steigender Intensität kürzer und die Steigerung der Ionenausbeute gegenüber dem 45 fs-Puls geringer.

In der Optimierung der spektralen Phasen für Ionenausbeutenverhältnisse, $Y(\text{H}_3^+) / Y(\text{H}^+)$ und $Y_{\text{max}}(\text{CH}_3^+, \text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{CH}_3^+, \text{lower KE})$, zeigte sich, dass auch sehr viel komplexere spektrale Phasen ihre Anwendung finden und zu einem erheblichen Einfluss auf die Ausbeutenverhältnisse führen. Dass dieser Einfluss kein reiner Intensitätseffekt ist, zeigt sich in den entsprechenden Ionenausbeuten der optimierten Phase mit umgekehrten Vorzeichen, welche sich deutlich unterscheiden.

Es zeigt sich also, dass die spektrale Phase eines Femtosekundenlaserpulses und insbesondere ihr quadratischer Anteil in vielfältiger Hinsicht ein starkes Werkzeug für die Manipulation von Ionenausbeuten ist.

6 Ausblick

Die zugrundeliegenden Mechanismen der Quantenkontrolle mit ultrakurzen Laserpulsen vollständig zu verstehen, um zukünftig die entsprechenden spektralen Phasen für die Optimierung einer Reaktion voraussagen zu können, bleibt auch für die Zukunft ein spannendes Forschungsgebiet. Vor allem die theoretische Beschreibung der vorliegenden Effekte wäre dabei von großem Interesse, stellt aber auch eine große Herausforderung dar. Dabei müssten sowohl Ionisations- als auch Dissoziationsdynamiken für einfach und mehrfach geladene Ionen in intensiven Laserfeldern untersucht werden.

Für die hier gezeigten Ethan-Experimente wäre es sinnvoll, die Optimierung der Ausbeuten einzelner Ionen eingehender zu untersuchen. So wäre es beispielsweise von Interesse die Grenzen der *inter-charge state control* der CH_3^+ -Ionen auszuloten und gegebenenfalls die Definition der Fitness des genetischen Algorithmus so anzupassen, dass dieser auch für die Optimierung eines Verhältnisses bei vollständiger Unterdrückung eines Signals geeignet ist. Dies würde dazu beitragen, die Konkurrenz zwischen Einfach- und Doppelionisation besser zu verstehen.

Um Reaktionen besser kontrollieren zu können, ist ein außerdem möglichst vollständiges Verständnis der molekülbedingten Einflüsse hilfreich. Da die theoretische Betrachtung komplexer, organischer Moleküle wie Ethan jedoch immer noch eine Herausforderung ist, ist die experimentelle Ausweitung der Untersuchungen essentiell. Alternativ kann die Kontrolle durch die spektrale Phase an kleineren Molekülen durchgeführt werden, für die die theoretische Betrachtung einfacher ist. Für kompliziertere Moleküle ist es von großem Interesse auch die Kontrollmöglichkeiten in der dissoziativen Ionisation anderer Kohlewasserstoffe zu untersuchen. Aus der Veränderung der Moleküleigenschaften, wie zum Beispiel der Polarisierbarkeit, der Schwingungsfreiheitsgrade oder der Ionisationsenergie, können dann möglicherweise Rückschlüsse auf auftretende Effekte in der Kontrolle gezogen werden. Auch die Auswirkungen der spektralen Phase auf die entstehenden Elektronen beispielsweise in einem Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Experiment zu untersuchen, kann dabei helfen, den Eingriff in die verschiedenen Prozesse besser zu verstehen.

Weiterhin kann die systematische Variation anderer Pulsformen, sowie eine gleichzeitige Amplituden und Phasenmodulation zu neuen Erkenntnissen führen.

Auch in der Untersuchung und Kontrolle der Elektronenlokalisation durch die CEP ist noch nicht komplett geklärt, welchen Anteil Prozesse wie Ionisation, Elektronen-Rekollision und Dissoziation an der CEP-Abhängigkeit der dissoziativen Ionisation haben. Dies herauszufinden bleibt weiterhin eine interessante Frage, vor allem, da Elektronen-Rekollision und Dissoziation

bei niedrigeren Pulsenergien einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Winkelverteilung der D^+ Ionen aus der dissoziativen Ionisation von DCl zu haben scheinen. Um dieser Fragestellung nachzugehen müssten weitere theoretische Rechnungen für die CEP-Abhängigkeit der Dissoziation für die entsprechende Wellenlänge durchgeführt werden. Es wäre außerdem hilfreich die Untersuchung für die Ionisation und die Dissoziation voneinander zu entkoppeln. Das heißt die CEP-abhängige Asymmetrie müsste in der reinen Ionisation, also vom DCl^+ , untersucht werden, um sie dann mit der aus den Fragmentionen zu vergleichen. Idealerweise müsste auch die CEP-Abhängigkeit in der reinen Dissoziation der DCl^+ -Ionen untersucht werden. Diese müssten dazu in einem vorgelagerten Ionisationsprozess hergestellt und gegebenenfalls gespeichert werden, bevor sie durch die Anregung mit einem *few-cycle* Puls zur Dissoziation gebracht werden.

7 Summary

Subject of this dissertation was the understanding and control of chemical reactions by femtosecond laser pulses. Special attributes of this pulses are a pulse duration in the timescale of molecular vibrations as well as a broad spectrum. The short pulse duration leads to a strong temporal compression of the laser power and, thereby, to especially intense laser fields. This allows for the defined transfer of energy to a molecule to initialize ionization and dissociation. These processes can be controlled through manipulation of the laser field which can be described by the spectral phase. Two prominent spectral phase contributions are the carrier-envelope phase and the linear chirp. The first describes a shift between the maxima of the electric field and the carrier wave. The second leads to a linear dependence between frequency and time and simultaneously to a temporal broadening. Such manipulations of the spectral phase influence the laser-pulse induced ionization and dissociation. Hence, this can be used to control these processes.

The effects of the CEP on the dissociative ionization of DCl were investigated as well as the effect of higher spectral phase terms on the dissociative ionization of ethane and partially deuterated ethane (CH_3CD_3). For the investigation of the CEP-dependency, the generated fragment ions, D^+ and Cl^+ , and electrons were detected spatially and mass-resolved. This allows the calculation of the kinetic energy and the discussion of the angular ion distribution related to the laser polarization. The fragment ions are mainly generated in angles of 60° to the laser polarization which is in contrast to the theoretically expected 45° for the ionization [45]. The difference between experiment and theory is caused by further modification in the recollision and dissociation process. By means of CEP the orientation of the molecules to be ionized can be chosen. The angular distribution of the fragment ions is representative for this. From the investigation of the ion and electron signals, detected on the upper and lower detector half at vertical laser polarization and a given CEP φ_0 , it can be found that Cl^+ is mainly detected on the upper half while D^+ is mainly detected on the lower half and vice versa for a CEP $\varphi_0 + \pi$. According to that, the fragment ion emissions from DCl^+ are antipodal (difference of π) in their dependency of the CEP. In the electron signal the CEP-dependency of the emission is considerably more pronounced than in the fragment ion signals. The electrons are mainly detected parallel to the laser polarization on the same side of the molecule where the Cl^+ leaves. This is in agreement with an ionization from the HOMOs which are twofold degenerated.

The manipulation of the higher spectral phase terms was executed using a 4f-pulse shaper. The ions generated were detected and characterized by means of time-of-flight mass spectrometry.

This is accompanied by the advantage that it is possible to detect all ion species formed by the same laser pulse. Gating for a special M/z ratio is not necessary. This feature enables the observation of all ion yields in direct relation to each other.

First, the formation of H_3^+ from ethane was investigated more closely. It was confirmed that H_3^+ indeed is formed by the reaction $C_2H_6^{2+} \rightarrow H_3^+ + C_2H_3^+$ as suggested in [32]. The transition state passed in the reaction was found to have a lifetime long enough for a full rotation (≈ 1.6 ps [107]). A kinetic energy of 4-5 eV is released into the fragment ions. Experiments with deuterated ethane revealed that H-Migration is an important step in the process of H_3^+ formation. The femtosecond laser ionization of CH_3CD_3 leads to all $(H,D)_3^+$ species expected. The ratio of the different $(H,D)_3^+$ species is very similar to the ratio of possible transition states leading to them called the statistical ratio.

The experiments for understanding the ethane ionization and dissociation reactions are complemented by experiments to control these reactions. The manipulation of the quadratic spectral phase term was found to be very effective in influencing the ion yield of all fragment ions as well as the parent ion. Especially the chirp dependency of the parent ion indicates that the ionization plays an important part in the reaction control. Nevertheless, several effects are of importance: On the one hand the fragmentation is increased with increasing pulse duration. This is primary a pulse duration effect. On the other hand a clear dependency of the ionization efficiency on the sign of the chirp parameter α can be observed. The combined effects lead to a maximal ionization yield for negative linear chirps. The chirp effect is most pronounced for small laser intensities and is superimposed by an intensity effect for higher pulse energies.

Furthermore, the chirp effect shows individual influences on different ion species. Hence, the quadratic phase can be applied to control ion yield ratios. Two different mechanisms of control were identified. Both intra-charge-state and inter-charge-state control are feasible. As example for intra-charge-state control the manipulation of the H_3^+/H^+ ratio was found. By inter-charge-state control, the ratio of CH_3^+ with two different kinetic energy distributions can be manipulated. In the experiment with the partially deuterated ethane, it was not possible to influence the H-Migration by changing the quadratic spectral phase.

Upon finding the quadratic spectral phase to be an effective tool to influence the ethane ionization and dissociation, the manipulation abilities of higher spectral phase terms were investigated. The systematic variation of the cubic spectral phase parameter β revealed a considerable influence on the ion yield, but it was smaller than the one introduced by α . Even the combination of both chirp parameters does not lead to significantly higher ion yields than the maximal ion yield achieved by using only α .

For the investigation of the ability of even more complicated spectral phases to optimize an ion yield or an ion ratio, a genetic algorithm was deployed. For this, the manipulation of the spectral phase using the SLM as well as the data acquisition and analysis were automated to enable several optimization possibilities. In case of the optimization of single ion yields like the H^+ or H_3^+ ion yield the genetic algorithm revealed that the optimal pulse has a high contribution of a negative linear chirp. This is confirmed by the possibility to recompress the optimized pulse by applying an additional positive linear chirp. Again, the result of the optimal laser pulses found by the genetic algorithm is intensity dependent as found in the systematic variation of α . The optimized laser pulses decrease in pulse duration as the intensity of the laser pulse increases and the enhancement of the ion yield compared to the ion yield of the 45 fs-pulse is less pronounced.

In these cases the quadratic chirp seemed to be the most important parameter to manipulate ion yields, but the use of more complex chirps is justified as well. For the optimization of ion ratios like $Y(\text{H}_3^+) / Y(\text{H}^+) \rightarrow Y_{\text{max}}(\text{CH}_3^+, \text{lower KE}) / Y_{\text{max}}(\text{CH}_3^+, \text{lower KE})$ the experiments have shown more complex pulses to be more suitable. These pulses induce a pronounced effect in the ion ratio which cannot be a pure intensity effect, since the ion ratio for the optimized spectral phase with reversed sign differs significantly from the optimized ion ratio.

Thus, it can be concluded that the spectral phase of femtosecond laser pulses and especially its quadratic term can be used as effective tool in many cases of reaction manipulation leading to different ion yields and ion ratios.

8 Abkürzungsverzeichnis

2e3z	2-Elektronen-3-Zentren
AOPDF	acousto-optic programmable dispersive filter
ASP	ancillary stretched pulse
ATI	above-threshold ionization
BS	bond softening
BSI	barrier suppression ionization
CEP	carrier-envelope phase
CPA	chirped pulse amplification
DDL	dispersion delay line
FWHM_t	zeitliche Halbwertsbreite
FWHM_ν	spektrale Halbwertsbreite
GDD	second order dispersion/group delay dispersion
IP	Ionisationspotenzial
LCM	Flüssigkristallmaske
MS	Massenspektrometer
Nd-YLF	Neodym dotierter Yttrium Lithium Fluorid-Kristall
R	Replik
REMPI	resonanzverstärkte Multiphotonenionisation
SFG	sum frequency generation
SHG	second harmonics generation
SLM	spatial light modulator
Ti:Sa	Titan:Saphir
TOD	third-order dispersion
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer
ADI	absorption dissoziation ionization
AID	absorption ionization dissoziation
FCE	false coincidence events
fw/bw	forward/backward scattered ions
M/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MCP	Mikrokanalplatten
MME	momentum matched events

PIPICO	Photoion-Photoion-Koinzidenzexperiment
SPM	self phase modulation
TC	true coincidence events
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer

9 Anhang

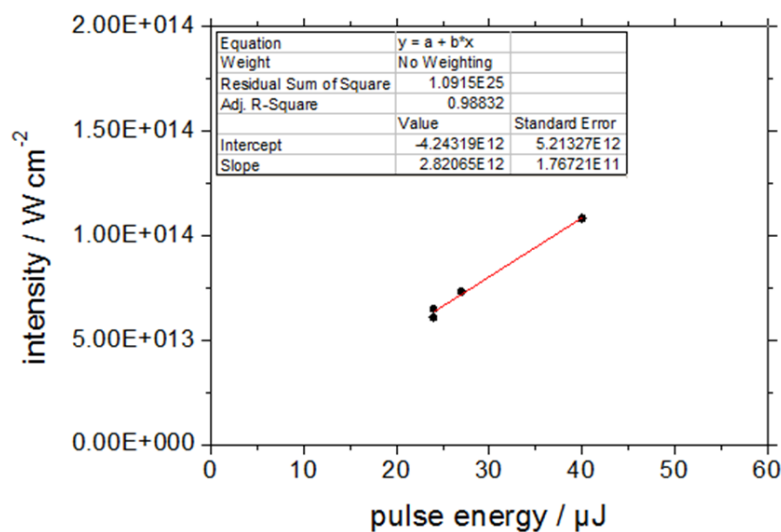


Abbildung 96 Kalibration der Laserintensität über den *cut-off* in den Elektronen-Asymmetrieparametern von Xenon

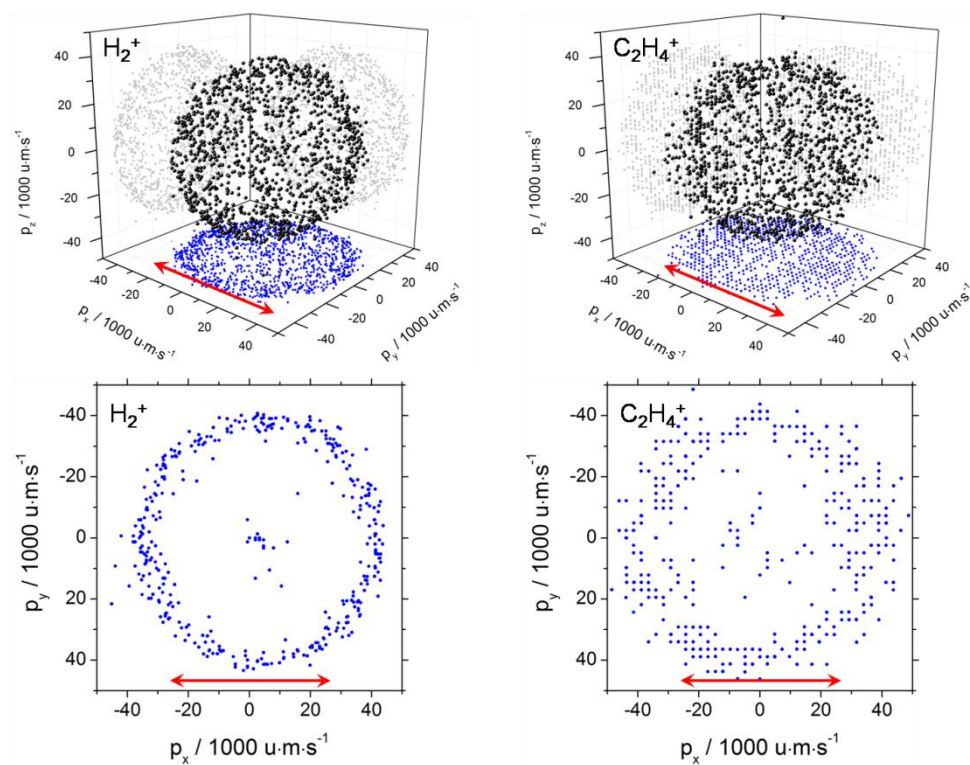


Abbildung 97 MME der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_6^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4^+$, für $\text{FWHM}_t = 40 \text{ fs}$; oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts ($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die x, y -Ebene. Die Laserpolarisation ist in rot dargestellt.

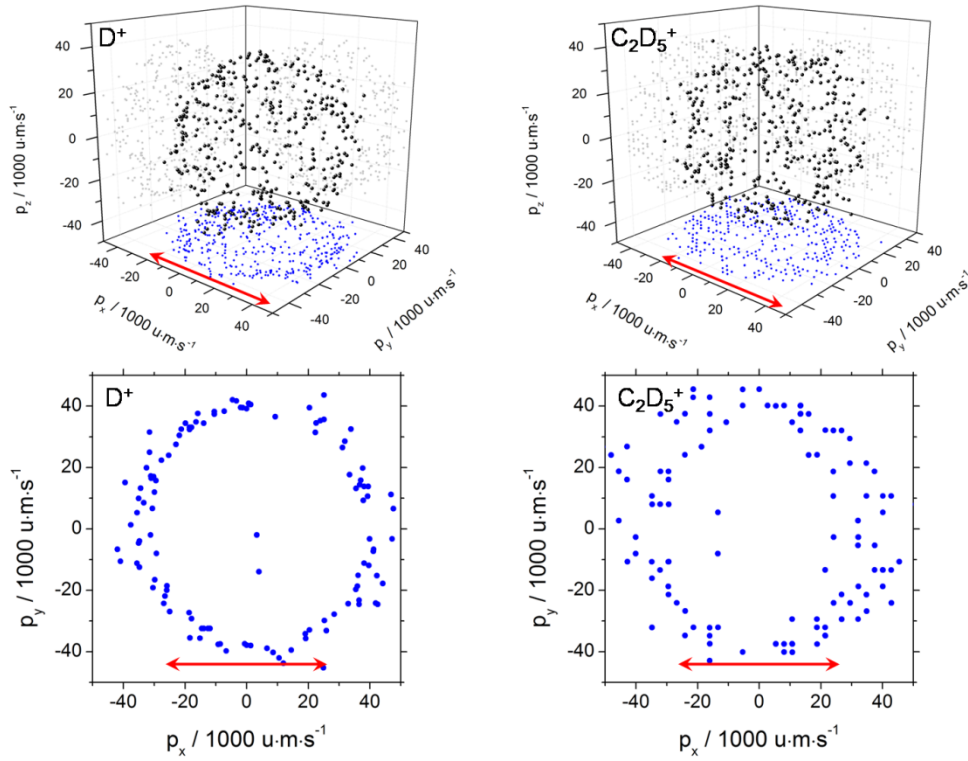


Abbildung 98 MME der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_6^+ \rightarrow \text{D}^+ + \text{C}_2\text{D}_5^+$, für $\text{FWHM}_t = 40$ fs;
oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts
($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die x,y-Ebene. Die Laserpolarisation ist in rot
dargestellt.

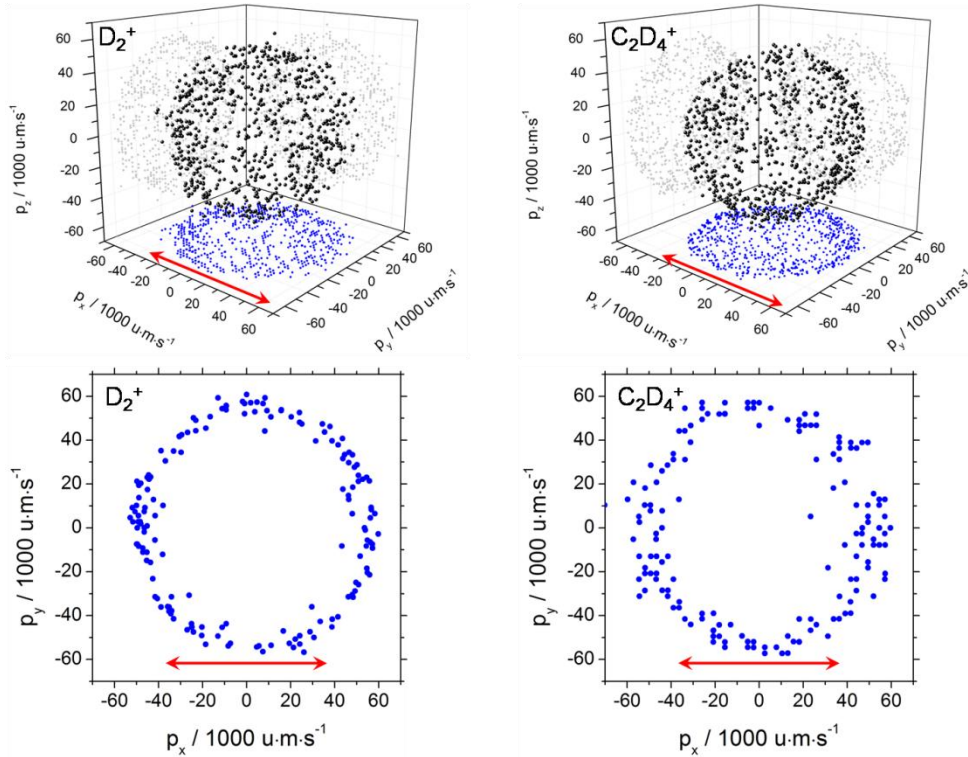


Abbildung 99 MME der Reaktion $\text{C}_2\text{D}_6^+ \rightarrow \text{D}_2^+ + \text{C}_2\text{D}_4^+$, für $\text{FWHM}_t = 40$ fs;
oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts
($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die x,y-Ebene. Die Laserpolarisation ist in rot
dargestellt.

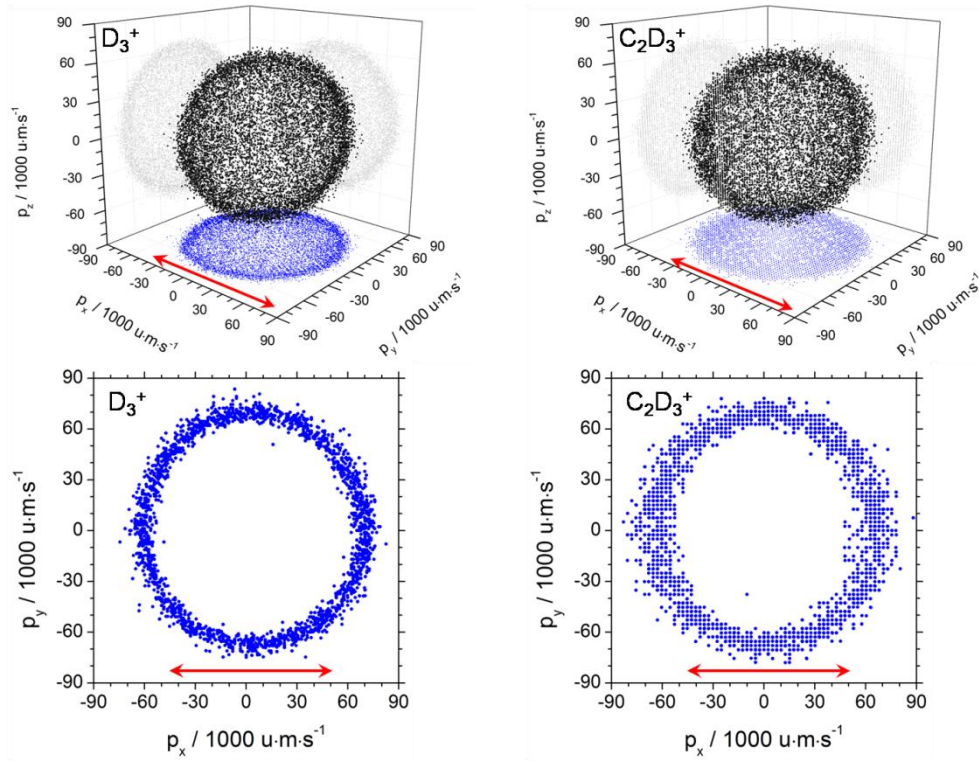


Abbildung 100 MME der Reaktion $\text{C}_2\text{D}_6^+ \rightarrow \text{D}_3^+ + \text{C}_2\text{D}_3^+$, für $\text{FWHM}_t = 40 \text{ fs}$;
oben: dreidimensionale Abbildung der Ionenimpulse; unten: Projektion eines Ausschnitts
($-12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1} < p_z < 12 \cdot 10^{-3} \text{ u} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) auf die x,y-Ebene. Die Laserpolarisation ist in rot
dargestellt.

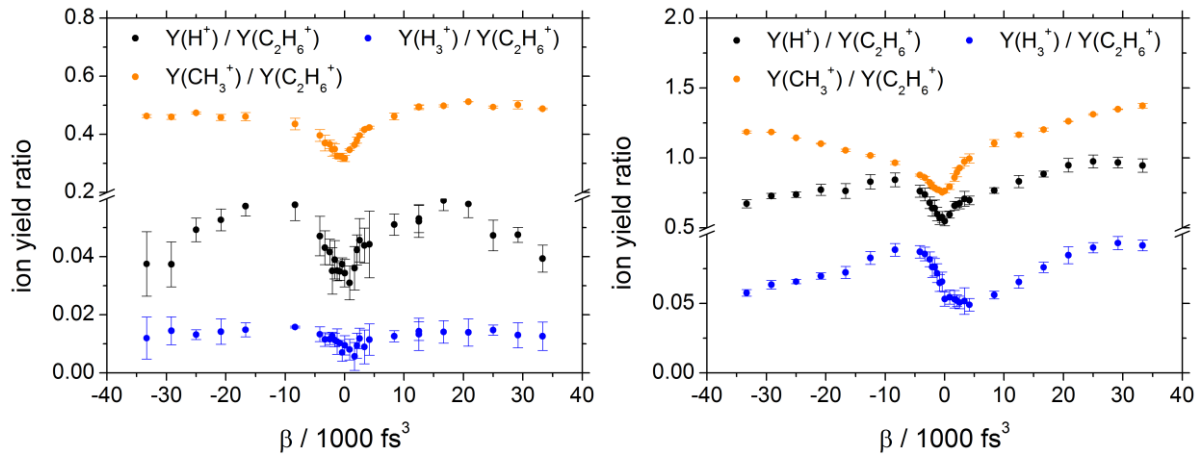
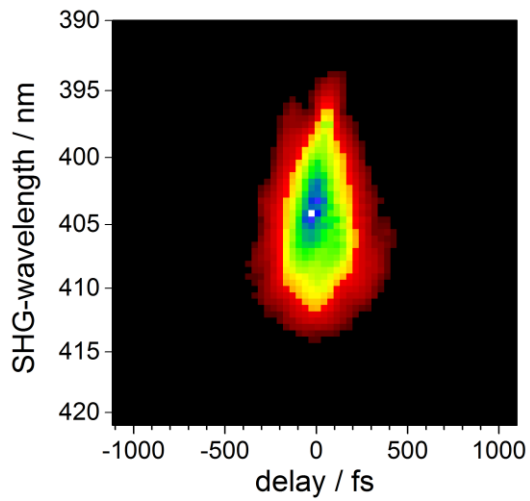
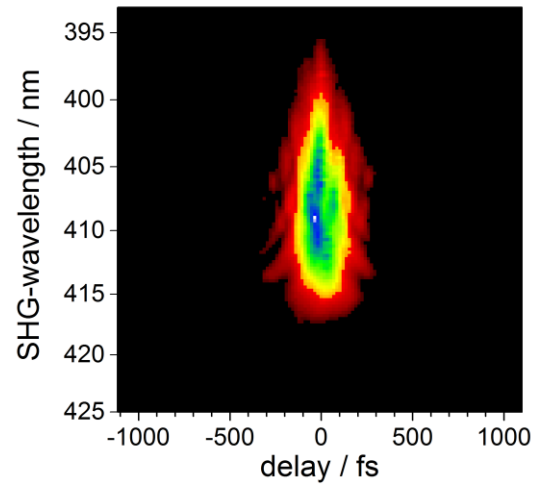


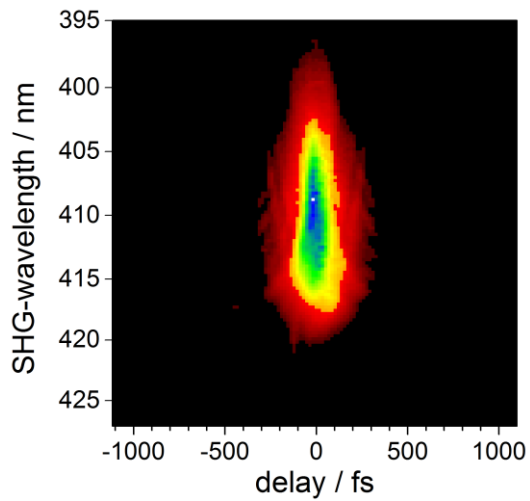
Abbildung 101 links 15 μJ rechts 35 μJ



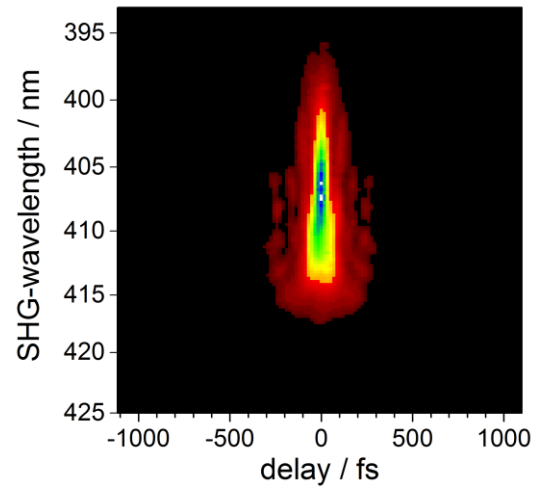
**Abbildung 102 Experimentelles SHG-FROG zu
Abbildung 68**



**Abbildung 103 Experimentelles SHG-FROG zu
Abbildung 70**



**Abbildung 104 Experimentelles SHG-FROG zu
Abbildung 106**



**Abbildung 105 Experimentelles SHG-FROG zu
Abbildung 72**

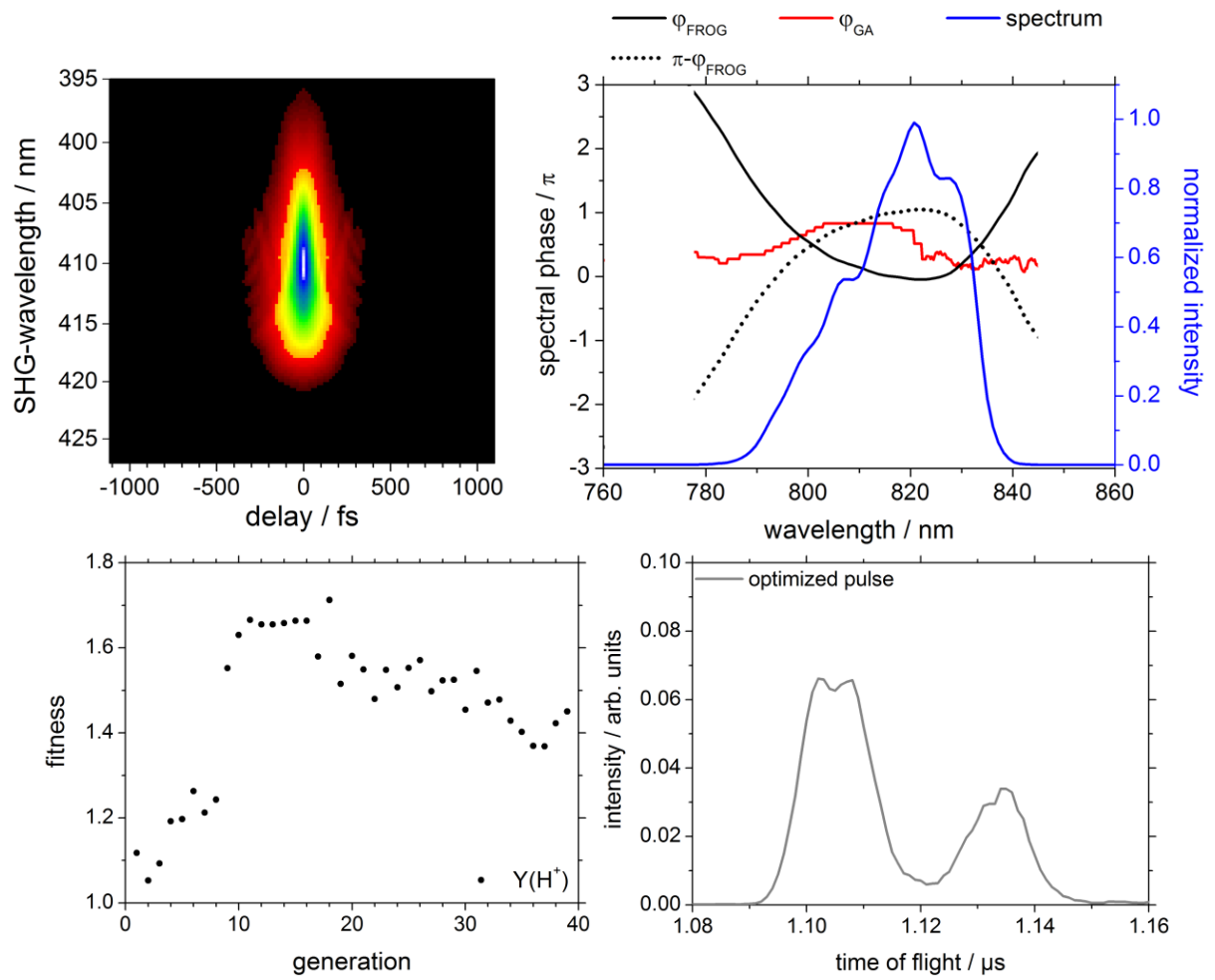


Abbildung 106 SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 111$ fs), daraus berechnetes Spektrum (blau) und spektrale Phase (schwarz) sowie optimierte spektrale Phase (rot) für das H^+ -Signal ($33.5 \mu\text{J}$ und $2.0 \cdot 10^{-5}$ mbar)

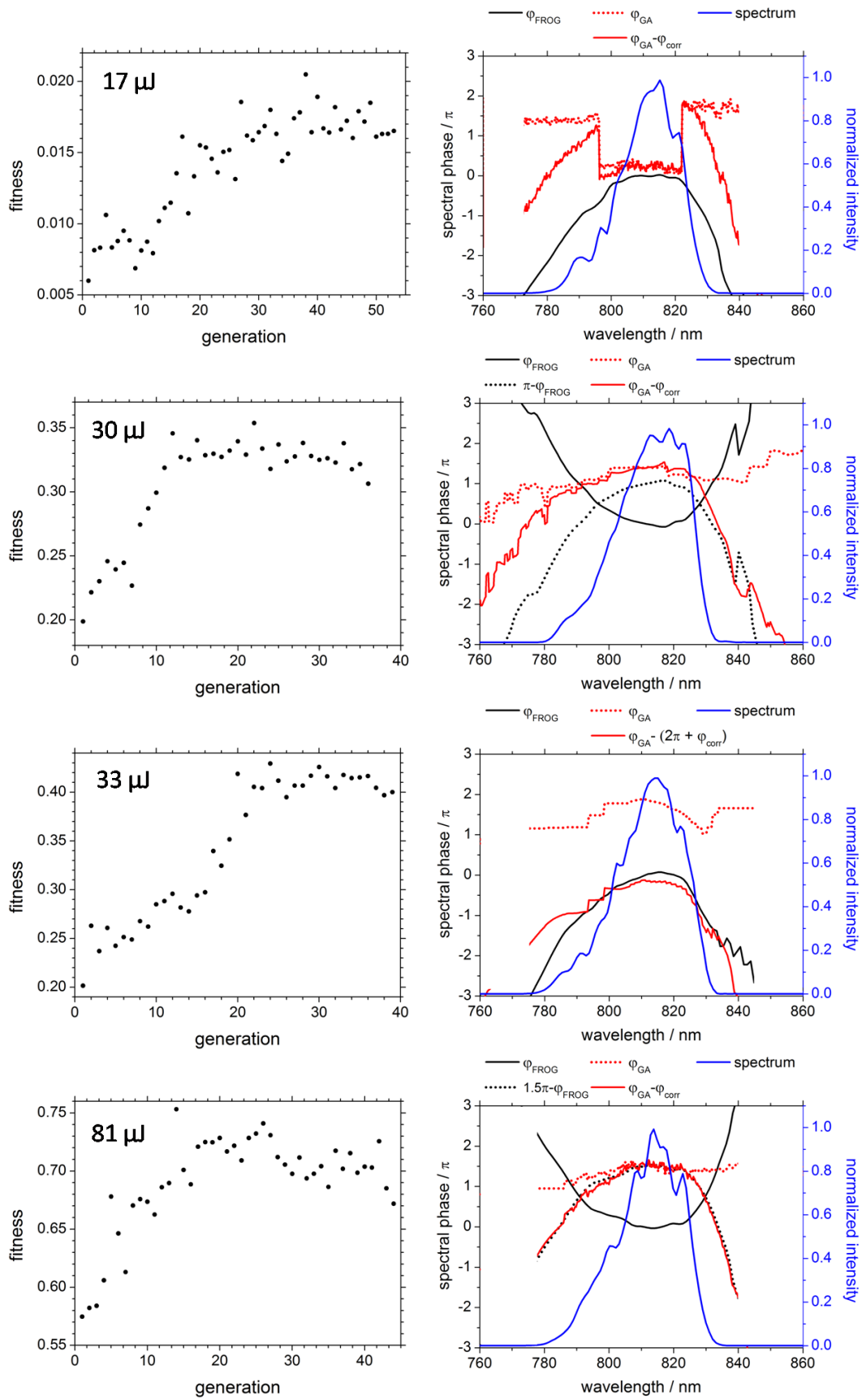


Abbildung 107 Fitnessentwicklung und spektrale Phasen ergänzend zu Abbildung 73

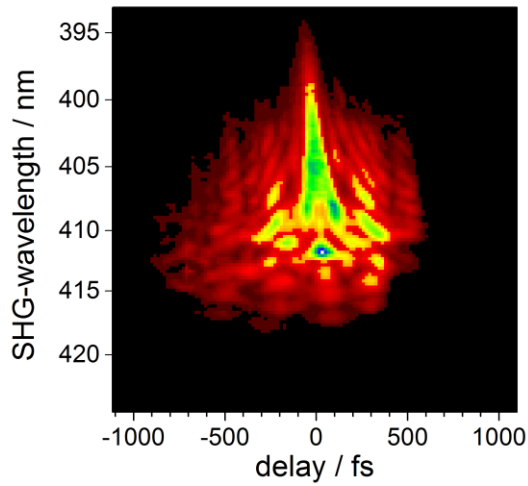


Abbildung 108 Experimentelles SHG-FROG zu Abbildung 76

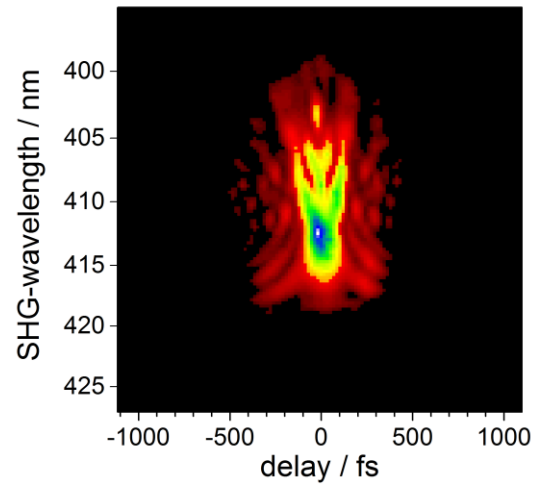


Abbildung 109 Experimentelles SHG-FROG zu Abbildung 78

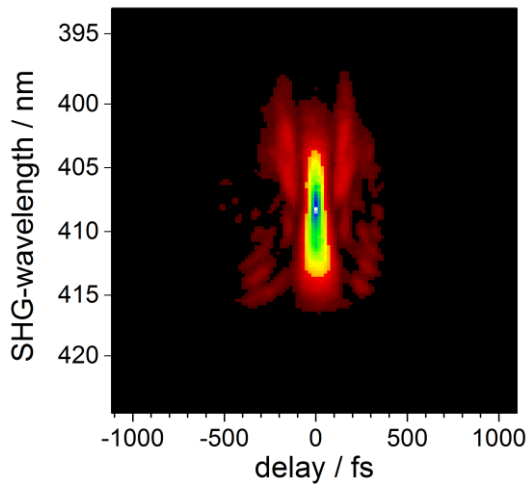


Abbildung 110 Experimentelles und berechnetes SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 142$ fs) aus Abbildung 78 mit zusätzlicher Korrekturphase $\alpha = -500 \text{ fs}^2 (\rightarrow \Delta t \approx 62 \text{ fs})$.

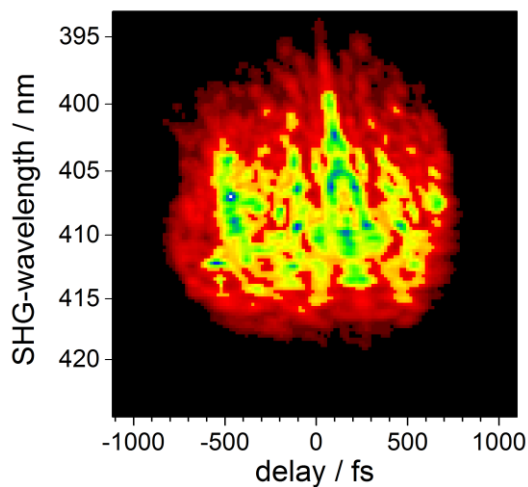
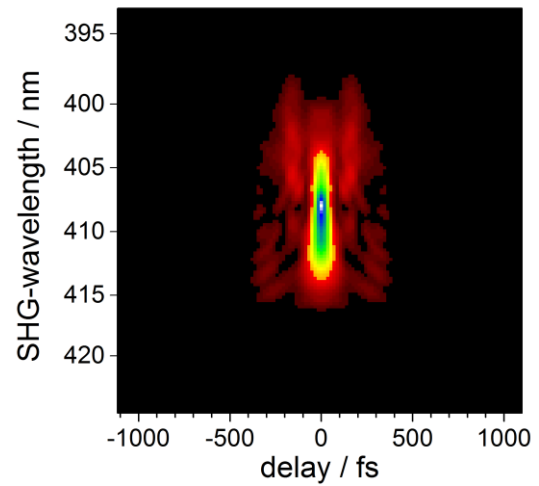


Abbildung 111 Experimentelles SHG-FROG zu Abbildung 84

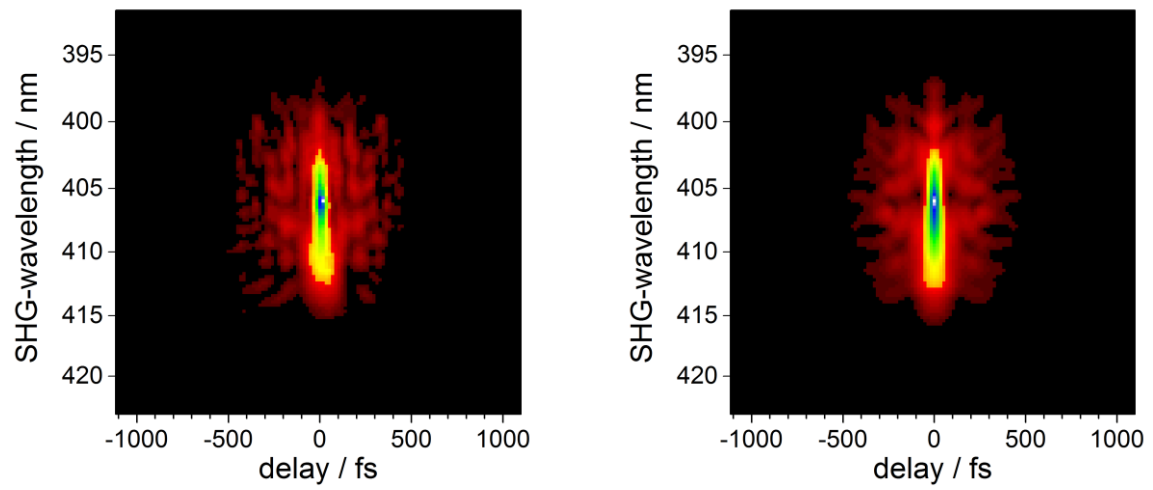


Abbildung 112 Experimentelles und berechnetes SHG-FROG des optimierten Laserpulses ($\Delta t \approx 116$ fs) aus Abbildung 86 mit zusätzlicher Korrekturphase $\alpha = -550 \text{ fs}^2$ ($\rightarrow \Delta t \approx 52$ fs).

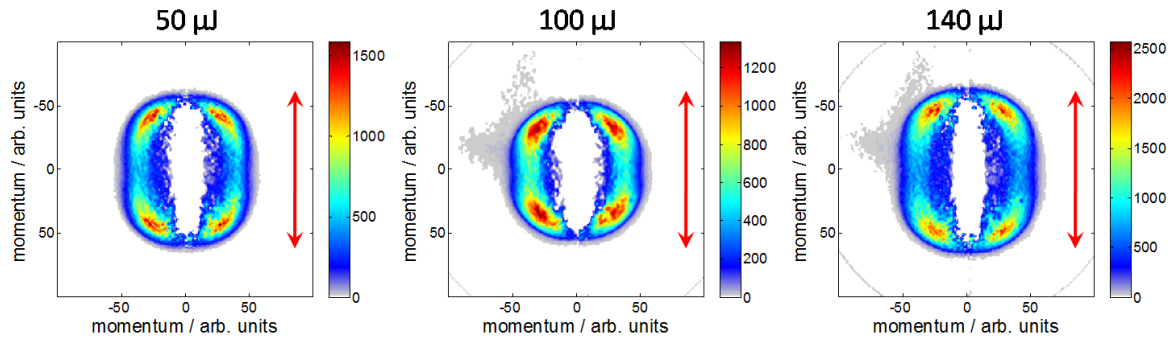


Abbildung 113 CEP-gemittelte, invertierte VM-Bilder für Cl^+ bei verschiedenen Laserpulsenergien, Laserpolarisationsrichtung (roter Pfeil)

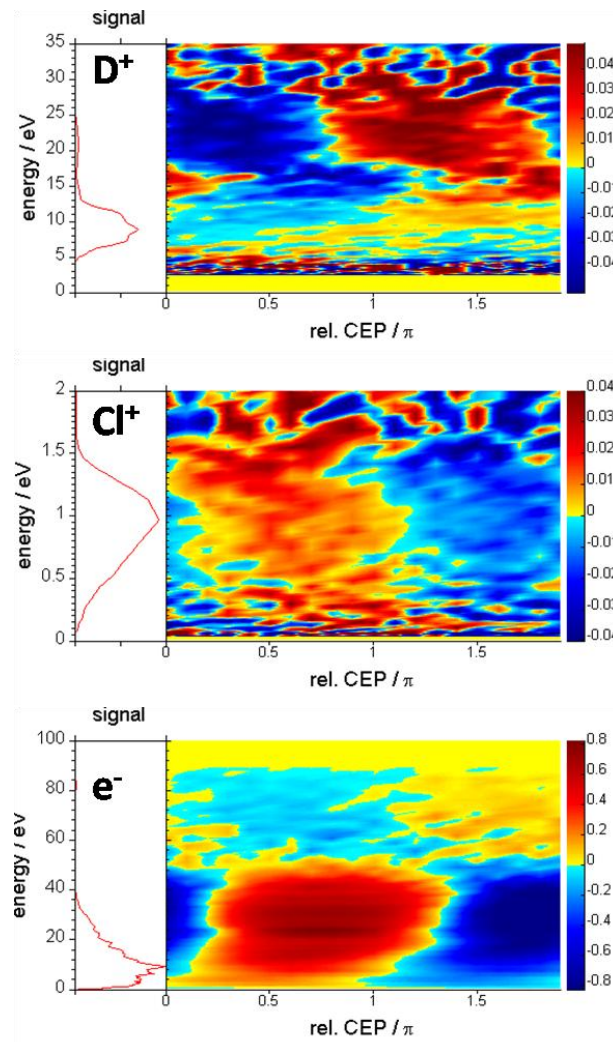


Abbildung 114 energieabhängiger Asymmetrieparameter für D^+ (160 μJ), Cl^+ (140 μJ) und die Elektronen (160 μJ)

10 Literaturverzeichnis

- 1 N. Bloembergen, Ahmed H. Zewail, Energy Redistribution in Isolated Molecules and the Question of Mode-Selective Laser Chemistry Revisited, *J. Phys. Chem.* **88**, 5459-5465 (1984).
- 2 D. J. Nesbitt, R. W. Field, Vibrational Energy Flow in Highly Excited Molecules: Role of Intramolecular Vibrational Redistribution, *J. Phys. Chem.* **100**, 12735-12756 (1996).
- 3 A. H. Zewail, Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers (Nobel Lecture), *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2568-2631 (2000).
- 4 M. J. Rosker, M. Dantuns, A. H. Zewail, Femtosecond Clocking of the Chemical Bond, *Science* **241**, 1200-1202 (1988).
- 5 A. Mokhtari, P. Cong, J. L. Herek, A. H. Zewail, Direct femtosecond mapping of trajectories in a chemical bond, *Nature* **348**, 225-227 (1990).
- 6 R. J. Levis, M. J. DeWitt, Photoexcitation, Ionization, and Dissociation of Molecules Using Intense Near-Infrared Radiation of Femtosecond Duration, *J. Phys. Chem.* **103**(33), 6493-6506 (1999).
- 7 P. Agostini, F. Fabre, G. Mainfray, G. Petite, N. K. Rahman, Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms, *Phys. Rev. Lett.* **42**(17), 1127-1130 (1979).
- 8 D. J. Tannor, S. A. Rice, Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution, *J. Chem. Phys.* **83**(10), 5013-5018 (1985).
- 9 P. Brumer, M. Shapiro, Control of Unimolecular Reactions Using Coherent Light, *Chem. Phys. Lett* **126**(6), 541-546 (1986).
- 10 D. Mathur, F. A. Rajgara, Dissociative ionization of methane by chirped pulses of intense laser light, *J. Chem. Phys.* **120**(12), 5616-5623 (2004).
- 11 R. Itakura, K. Yamanouchi, T. Tanabe, T. Okamoto, and F. Kannari, Dissociative ionization of ethanol in chirped intense laser fields, *J. Chem. Phys.* **119**(8), 4179-4186 (2003).
- 12 V. V. Lozovoy, X. Zhu, T. C. Gunaratne, D. A. Harris, J. C. Shane, M. Dantus, Control of Molecular Fragmentation Using Shaped Femtosecond Pulses, *J. Phys. Chem. A* **112**(17), 3789-3812 (2008).
- 13 G. Urbasch, H. G. Breunig, K.-M. Weitzel, Distinction of *ortho*- and *para*-Xylene by Femtosecond-Laser Mass Spectrometry, *ChemPhysChem* **8**, 2185-2188 (2007).
- 14 H. G. Breunig, A. Lauer, K.-M. Weitzel, *J. Phys. Chem. A* **110**(20), 6395-6398 (2006).

- 15 T. Baumert, T. Brixner, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, Femtosecond pulse shaping by an evolutionary algorithm with feedback, *Appl. Phys. B* **65**, 779-782 (1997).
- 16 T. Brixner, G. Gerber, Quantum Control of Gas-Phase and Liquid-Phase Femtochemistry, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 418-438 (2003).
- 17 Y. Furukawa, K. Hoshina, K. Yamanouchi, H. Nakano, Ejection of triatomic hydrogen molecular ion from methanol in intense laser fields, *Chemical Physics Letters* **414**, 117–121 (2005).
- 18 T. Okino, Y. Furukawa, P. Liu, T. Ichikawa, R. Itakura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, H. Nakano, Ejection dynamics of hydrogen molecular ions from methanol in intense laser fields, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, S515–S521 (2006).
- 19 K. Hoshina, Y. Furukawa, T. Okino, K. Yamanouchi, Efficient ejection of H_3^+ from hydrocarbon molecules induced by ultrashort intense laser fields, *J. Chem. Phys.* **129**, 104302-1-6 (2008).
- 20 S. Kaziannis, I. Lontos, G. Karras, C. Corsi, M. Bellini, C. Kosmidis, The ejection of triatomic molecular hydrogen ions H_3^+ produced by the interaction of benzene molecules with ultrafast laser pulses, *J. Chem. Phys.* **131**, 144308-1-9 (2009).
- 21 J. J. Thomson, Further Experiments on Positive Rays, *Phil. Mag.* **24**(140), 209-253 (1912).
- 22 J. J. Thomson, Rays of Positive Electricity, *Phil. Mag.* **21**(122), 225-249 (1911).
- 23 C. A. Coulson, The electronic structure of H_3^+ , *Proc. Camb. Phil. Soc.* **31**, 244-259 (1935).
- 24 R. E. Christoffersen, S. Hagstrom, F. Prosser, H_3^+ ion. Its structure and Energy. *J. Chem. Phys.* **40**, 236-237, (1964).
- 25 H. Conroy, Potential Energy surface for the H_3^+ molecule-ion, *J. Chem. Phys.* **40**, 603-604 (1964).
- 26 T. Oka, Introductory remarks, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **358**, 2363-2369 (2000).
- 27 T. R. Geballe, T. Oka, Detection of H_3^+ in interstellar space, *Nature* **384**, 334-335 (1996).
- 28 E. Herbst, W. Klemperer, The formation and depletion of molecule in dense interstellar clouds, *Astrophys. J.* **185**, 505-533 (1973).
- 29 W. Watson, The rate of formation of interstellar molecules by ion-molecule reactions, *Astrophys. J.* **183**, L17-L20 (1973).
- 30 J. H. D. Eland, The Origin of Primary H_3^+ Ions in Mass Spectra, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **10**, 1560-1562 (1996).
- 31 N. Schirmel, Interferometrische Studien zur dissoziativen Femtosekunden-Laserionisation von Molekülen mit Methylgruppen, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg (2009).

- 32 P. M. Kraus, M. C. Schwarzer, N. Schirmel, G. Urbasch, G. Frenking, K.-M. Weitzel, Unusual mechanism for H_3^+ formation from ethane as obtained by femtosecond laser pulse ionization and quantum chemical calculations, *J. Chem. Phys.* **134**, 114302-1-6 (2011).
- 33 W. Koch, G. Frenking, J. Gauss, D. Cremer, Donor-Acceptor Interaction and the Peculiar Structures of Dications, *J. Am. Chem. Soc.* **108**(19), 5809-5817 (1986).
- 34 M. F. Kling, J. Rauschenberger, A. J. Verhoef, E. Hasović, T. Uphues, D. B. Milošević, H. G. Muller, M. J. J. Vrakking, Imaging of carrier-envelope phase effects in above-threshold ionization with intense few-cycle laser fields, *New Journal of Physics* **10**, 025024-1-17 (2008).
- 35 F. Lindner, M. G. Schätzel, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, F. Krausz, D. B. Milošević, D. Bauer, W. Becker, G. G. Paulus, Attosecond Double-Slit Experiment, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 040401-1-4 (2005).
- 36 D. B. Milošević, G. G. Paulus, W. Becker, High-order above-threshold ionization with few-cycle pulse: a meter of the absolute phase, *Optics Express* **11**(12), 1418-1429 (2003).
- 37 G. G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuška, E. Goulielmakis, M. Lezius, F. Krausz, Measurement of the Phase of Few-Cycle Laser Pulses, *Phys. Rev. Lett.* **91**(25), 253004-1-4 (2003).
- 38 M. F. Kling, C. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, M. J. J. Vrakking, Control of Electron Localization in Molecular Dissociation, *Science* **312**, 246-248 (2006).
- 39 M.F. Kling, C. Siedschlag, I. Znakovskaya, A.J. Verhoef, S. Zhrebtsov, F. Krausz, M. Lezius, M.J.J. Vrakking, Strong-field control of electron localisation during molecular dissociation, *Molecular Physics* **106**(2-4), 455-465 (2008).
- 40 M. Kremer, B. Fischer, B. Feuerstein, V. L. B. de Jesus, V. Sharma, C. Hofrichter, A. Rudenko, U. Thumm, C. D. Schröter, R. Moshhammer, J. Ullrich, Electron Localization in Molecular Fragmentation of H_2 by Carrier-Envelope Phase Stabilized Laser Pulses, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 213003-1-4 (2009).
- 41 I. Znakovskaya, P. von den Hoff, S. Zhrebtsov, A. Wirth, O. Herrwerth, M. J. J. Vrakking, R. de Vivie-Riedle, M. F. Kling, Attosecond Control of Electron Dynamics in Carbon Monoxide, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 103002-1-4 (2009).
- 42 P. von den Hoff, I. Znakovskaya, M.F. Kling, R. de Vivie-Riedle, Attosecond control of the dissociative ionization via electron localization: A comparison between D_2 and CO , *Chemical Physics* **366**, 139-147 (2009).
- 43 M.V. Korolkov, K.-M. Weitzel, Laser pulse control of photofragmentation in DCI^+ : The effect of carrier envelope phase, *Chemical Physics* **338**, 277-284 (2007).

- 44 M. V. Korolkov, K.-M. Weitzel, Carrier Envelope Phase Effects in Photofragmentation: Orientation Versus Alignment, *Optics and Spectroscopy* **111**(4), 606–617 (2011).
- 45 I. Znakovskaya, P. von den Hoff, N. Schirmel, G. Urbasch, S. Zhrebtsov, B. Bergues, R. de Vivie-Riedle, K.-M. Weitzel, M. F. Kling, Waveform control of orientation-dependent ionization of DCl in few-cycle laser fields, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 8653-8658 (2011)
- 46 H. Akagi, T. Otobe, A. Staudte, A. Shiner, F. Turner, R. Dörner, D. M. Villeneuve, P. B. Corkum, Laser Tunnel Ionization from Multiple Orbitals in HCl, *Science* **325**, 1364-1367 (2009).
- 47 P. H. Bucksbaum, A. Zavriyev, H. G. Muller, D. W. Schumacher, Softening of the H_2^+ Molecular Bond in Intense Laser Field, *Phys. Rev. Lett.* **64**(16), 1883-1886 (1990).
- 48 I. Znakovskaya Light-waveform control of molecular processes, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2012).
- 49 P. Atkins, J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry 7th edition, Oxford University Press, New York (2002).
- 50 F. Träger (Editor), Springer Handbook of Lasers and Optics, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (2012).
- 51 R. Trebino, Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses, Kluwer Academic Publisher, Norwell (2000).
- 52 J. P. Heritage, R. K. Jain, Subpicosecond pulses from a tunable CW mode-locked dye-laser, *Appl. Phys. Lett.* **32**(2), 101-103 (1978).
- 53 R. K. Jain, J. P. Heritage, Generation of synchronized CW trains of picosecond pulses at 2 independently tunable wavelength, *Appl. Phys. Lett.* **32**(1), 41-44 (1978).
- 54 A. M. Weiner, Ultrafast Optics, John Wiley & Sons, Hoboken New Jersey (2009).
- 55 D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, 60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser, *Opt. Lett.* **16**(1), 42-44 (1991).
- 56 G. P. Agrawal, Nonlinear Fiber Optics 2nd edition, Academic Press, San Diego (1995).
- 57 R. Paschotta, RP Photonics Encyclopedia, RP Photonics Consulting GmbH http://www.rp-photonics.com/kerr_lens.html.
- 58 J.-C. Diels, W. Rudolph, Ultrashort laser pulse phenomena, Academic Press, San Diego (1995).
- 59 P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou, Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification, *IEEE J. Quantum Electron.* QE-24.398-403 (1988).
- 60 R. Trebino, FROG, *Trebino Lectures*, www.physics.gatech.edu/frog.

- 61 R. Trebino, Measuring the seemingly immeasurable, *Nature Photonics* **5**, 189-192 (2011).
- 62 J. Cohen, D. Lee, V. Chauhan, P. Vaughan, R. Trebino, Highly simplified device for measuring the intensity and phase of picosecond pulses, *Optics express* **18**(16), 17484-17497 (2010).
- 63 C. Iaconis, I. A. Walmsley, Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultra short optical pulses, *Opt. Lett* **23**(10), 792-794 (1998).
- 64 M. E. Anderson, A. Monmayrant, S.-P. Gorza, P. Wasylczyk, I. A. Walmsley, SPIDER: A decade of measuring ultrashort pulses, *Laser Phys. Lett.* **5**(4), 259-266 (2008).
- 65 G. Steinmeyer, Wie misst man kurze Laserpulse? Welche Verfahren gibt es?, *Laser Journal LJT* **4**, 34-39 (2005).
- 66 H. R. Telle, G. Steinmeyer, A. E. Dunlop, J. Stenger, D. H. Sutter, U. Keller, Carrier-envelope offset phase control: A novel concept for absolute optical frequency measurement and ultrashort pulse generation, *Appl. Phys. B* **69**, 327-332 (1999).
- 67 J. Reichert, R. Holzwarth, Th. Udem, T.W. Hänsch, Measuring the frequency of light with mode-locked lasers, *Opt. Commun.* **172**, 59-68 (1999).
- 68 E. Moon, H. Wang, S. Gilbertson, H. Mashiko, M. Chini, Z. Chang, Advances in carrier-envelope phase stabilization of grating-based chirped-pulse amplifiers, *Laser & Photon. Rev.*, 1-18 (2009).
- 69 T. Wittmann, B. Horvath, W. Helml, M. G. Schätzel, X. Gu, A. L. Cavalieri, G. G. Paulus, R. Kienberger, Single-shot carrier-envelope phase measurement of few-cycle laser pulses, *Nat. Phys.* **5**, 357-362 (2009).
- 70 Z. Chen, T. Wittmann, B. Horvath, C. D. Lin, Complete real-time temporal waveform characterization of single-shot few-cycle laser pulses, *Phys. Rev. A* **80**, 061402-1-4 (2009).
- 71 N. G. Johnson, O. Herrwerth, A. Wirth, S. De, I. Ben-Itzhak, M. Lezius, B. Bergues, and M. F. Kling, A. Senftleben, C. D. Schröter, R. Moshhammer, and J. Ullrich, K. J. Betsch and R. R. Jones, A. M. Saylor, T. Rathje, K. Rühle, W. Müller, and G. G. Paulus, Single-shot carrier-envelope-phase-tagged ion-momentum imaging of nonsequential double ionization of argon in intense 4-fs laser fields, *Phys. Rev. A* **83**, 013412-1-5 (2011).
- 72 C. Froehly, B. Colombeau, and M. Vampouille, S.65-153 in E. Wolf (Editor) *Progress in Optics* **20**, North-Holland Amsterdam (1983).
- 73 A. M. Weiner, Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators, *Rev. Sci. Instrum.* **71**(5), 1929-1960 (2000).
- 74 A. M. Weiner, J. P. Heritage, E. M. Kirschner, High-resolution femtosecond pulse shaping, *J. Opt. Soc. Am. B* **5**(8), 1563-1572 (1988).

- 75 A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel, and J. R. Wullert, Programmable femtosecond pulse shaping by use of a multielement liquid-crystal phase modulator, *Opt. Lett.* **15**, 326-328 (1990).
- 76 *SLM-S640 SLM-S320 Technische Dokumentation*, Jenoptik Laser, Optik, Systeme GmbH (2006).
- 77 P. Tournois, Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems, *Optics Communications* **140**, 245-249 (1997).
- 78 F. Verluise, V. Laude, J.-. Huignard, P. Tournois, A. Migus, Arbitrary dispersion control of ultrashort optical pulses with acoustic waves, *J. Opt. Soc. Am. B* **17**(1), 138-145 (2000).
- 79 M. N. R. Ashfold, J. D. Howe, Multiphoton Spectroscopy of Molecular Species, *Annual Review of Physical Chemistry* **45**, 57-82 (1994).
- 80 W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D. B. Milošević, G. G. Paulus, H. Walther, Above-Threshold Ionization: From Classical Features to Quantum Effects, S. 36-98 in B. Bederson, H. Walther (Editoren) *Advances in atomic, molecular and optical Physics* **48**, Academic Press, San Diego (2002).
- 81 D. B. Milošević, G. G. Paulus, D. Bauer, W. Becker, Above-threshold ionization by few-cycle pulses, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39**, R203-R262 (2006).
- 82 P.B. Corkum, Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization, *Phys. Rev. Lett.* **71**(13), 1994-1997 (1993).
- 83 G.G. Paulus W. Nicklich, H. Xu, P. Lambropoulos, H. Walter, Plateau in Above Threshold Ionization Spectra, *Phys Rev Lett* **72**(18), 2851-2854 (1994).
- 84 M. Busuladžić, A. Gazibegović- Busuladžić, D. B. Milošević, High-order Above-Threshold Ionization in a Laser Field: Influence of the Ionization Potential on the High-Energy Cutoff, *Laser Phys.* **16**(2), 289-293 (2006).
- 85 N. B. Delone, V. P. Krainov, Tunneling and barrier-suppression ionization of atoms and ions in a laser radiation field, *Physics - Uspekhi* **41**(5), 469-485 (1998).
- 86 L. Keldysh, Ionization in the field of a strong electromagnetic wave, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1307-1314 (1965).
- 87 V. S. Popov, Tunnel and multiphoton ionization of atoms and ions in a strong laser field (Keldysh theory), *Physics - Uspekhi* **47**(9), 855-885 (2004).
- 88 K. W. D. Ledingham, R. P. Singhal, High intensity laser mass spectrometry - a review, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **163**, 149-168 (1997).
- 89 W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. of Scientific Instruments* **26**(12), 1150-1157 (1955).

- 90 P. Horsch, Chiralitätsanalyse mittels Femtosekunden Laserionisation Massenspektrometrie, Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2013).
- 91 J. L. Franklin, P. M. Hierl, D. A. Whan, Measurement of the Translational Energy of Ions with a Time-of-Flight Mass Spectrometer, *J Chem Phys.* **47**(9), 3148-3153 (1967).
- 92 F. Güthe, R. Locht, B. Leyh, H. Baumgärtel, K.-M. Weizel, Kinetic Energy Release Distribution in the Dissociation of Energy-Selected Fluoroethene and 1,1-Difluoroethene Ions, *J. Chem. Phys. A* **103**, 8404-8412 (1999).
- 93 D. H. Parker, A. T. J. B. Eppink, Velocity map imagin: applications in molecular dynamics and experimental aspects, S. 20-64 in Benjamin Whitaker (Editor), *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications*, Cambridge University Press (2003).
- 94 A. T. J. B. Eppink, S.-M. Wu, B. J. Whitaker, Reconstruction methods, S. 65-112 in Benjamin Whitaker (Editor), *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications*, Cambridge University Press (2003).
- 95 A. J. R. Heck, D. W. Chandler, Imaging techniques for the study of chemical reaction dynamics, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 335-372, (1995).
- 96 S. E. Sobottka, M. B. Williams, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **35**, 348-351 (1988).
- 97 M. Lampton, O. Siegmund, R. Raffanti, Delay line anodes for microchannel-plate spectrometers, *Rev. Sci. Instrum.* **58**(12), 2298-2305 (1987).
- 98 O. Jagutzki, V. Mergel, K. Ullmann-Pfleger, L. Spielberger, U. Dörner, H. Schmidt-Böcking, *Nucl. Instrum. Methods A* **447**, 244-249 (2002).
- 99 A. I. Chichinin, T. S. Einfeld, K.-H. Gericke, C. Maul, 3-D Imaging technique - observation of the three-dimensional product momentum distribution, S.138-164 in Benjamin Whitaker (Editor), *Imaging in Molecular Dynamics - Technology and Applications*, Cambridge University Press (2003).
- 100 D. E. Goldberg, *Genetic algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning* Addison-Wesley, Reading UK (1993).
- 101 J. Rauschenberger, T. Fuji, M. Hantschel, A.-J. Verhoef, T. Udem, C. Gohle, T. W. Hänsch, F. Krausz, Carrier-envelope phase stabilized amplifier system, *Laser Phys. Lett.* **3**(1), 37-42 (2006).
- 102 A.-J. Verhoef, A. Fernández, M. Lezius, K. O’Keeffe, M. Uiberacker, F. Krausz, Few-cycle carrier envelope phase-dependent stereo detection of electrons, *Opt. Lett.* **31**(23), 3520-3522 (2006).

- 103 M. F. Kling, C. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Kahn, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz and M. J. J. Vrakking, Control of Electron Localization in Molecular Dissociation, *Science* **312**, 242-248 (2006).
- 104 O. Ghafur, W. Siu, P. Johnsson, M. F. Kling, M. Drescher, M. J. J. Vrakking, A velocity map imaging detector with an integrated gas injection system, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 033110-1-6 (2009).
- 105 J. H. Gross, Mass Spectrometry A Textbook 2nd Edition, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2011).
- 106 T. Wittmann, B. Horvath, W. Helml, M. G. Schätzel, X. Gu, A. L. Cavalieri, G. G. Paulus R. Kienberger, Single-shot carrier-envelope phase measurement of few-cycle laser pulses, *Nature Physics* **5**, 357-362 (2009).
- 107 R. Kanya, T. Kudou, N. Schirmel, S. Miura, K. Hoshina, K. Yamanouchi, K.-M. Weitzel, Hydrogen scrambling in ethane induced by intense laser fields: Statistical analysis of coincidence events, *J. Chem. Phys.* **136**, 204309-1-9 (2012).
- 108 N. Schirmel, N. Reusch, P. Horsch and K.-M. Weitzel, Formation of fragment ions (H^+ , H_3^+ , CH_3^+) from ethane in intense femtosecond laser fields—from understanding to control, *Faraday Discuss.* **163**, 461–474 (2013).
- 109 N. Reusch, N. Schirmel, K.-M. Weitzel, Hydrogen migration in intense laser fields - analysis and control in concert, in K. Yamanouchi (Editor) *Progress in Intense Ultrafast Laser Science* **11**, accepted.